

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM

PROCEEDINGS
VOLUME XXXIII

No. 5

President: F. A. F. C. WENT

Secretary: B. BROUWER

CONTENTS

L. SCHUBNIKOW und W. J. DE HAAS: "Neue Erscheinungen bei der Widerstandsänderung von Wismuthkristallen im Magnetfeld bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff", p. 418.
L. SCHUBNIKOW und W. J. DE HAAS: "Die Widerstandsänderung von Wismuthkristallen im Magnetfeld bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff", p. 433.
W. H. KEESOM and A. VAN ITTERBEEK: "Determination of the ratio of the specific heats (c_p/c_o) of helium gas at the boiling point of oxygen, by means of the velocity of sound", p. 440.
W. H. KEESOM and H. H. MOOY: "On the Crystal Structure of Krypton", p. 447.
J. VERSLUYS: "The cause of periodicity generally occurring with rising mixtures of gas and liquid", p. 450.
F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM: "The Exact Measurement of the Specific Heats of Solid Substances at High Temperatures. III. The Specific Heats of Palladium and of Tungsten", p. 457.
L. S. ORNSTEIN und J. F. CUSTERS: "Photo-elektrische Intensitätsmessungen im Quecksilberspektrum", p. 473.
J. W. A. VAN KOL: "Ein Strahlencomplex in R_5 ". (Communicated by Prof. H.K. DE VRIES), p. 488.
G. F. C. GRISS: "Der Existenzsatz für ein wesentliches System bei Invarianten von Differentialformen". (Communicated by Prof. R. WEITZENBÖCK), p. 491.
O. BOTTEMA: "Die Nullstellen der Hermiteschen Polynome. (Communicated by Prof. W. VAN DER WOUDE)", p. 495.
J. M. BURGERS: "A remark on a formula for the resistance experienced by a body in a fluid, given by OSEEN and ZEILON". (Communicated by Prof. P. EHRENFEST), p. 504.
A. SMITS und H. W. DEINUM: "Die Komplexität des Phosphorpentoxids". I. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN), p. 514.
A. SMITS, H. GERDING und Frl. W. HERTOOGH: "Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs", II. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN), p. 526.
G. C. HERINGA and S. H. VAN KEMPE VALK: "On fibrillar structures in the albuminous layer of the egg of the fowl". (Communicated by Prof. J. BOEKE), p. 530. (With two plates).
A. N. J. HEYN: "Die Befruchtung bei Theobroma Cacao" (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT), p. 533. (With two plates).
H. G. DU BUY und ERICH NUERNBERGK: "Ueber das Wachstum der Koleoptile und des Mesokotyls von Avena sativa unter verschiedenen Bedingungen". (III. Mitteilung). (Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT), p. 542.
P. DE WIJKERSLOOTH: "The mineralisation of the Tuscan Mountains in connection with their tectonic evolution". (Communicated by Prof. H. A. BROUWER), p. 557. (With one plate).

Physics. — *Neue Erscheinungen bei der Widerstandsänderung von Wismuthkristallen im Magnetfeld bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff.* Von L. SCHUBNIKOW und W. J. DE HAAS.
(Mitteilung n°. 210a aus dem Physikalischen Institut, Leiden).

(Communicated at the meeting of May 31, 1930)

§ 1. In unserer vorigen Mitteilung¹⁾ stellten wir fest, wie der elektrische Widerstand des Kristalls *P 674* sich in einem Magnetfelde *H*

TABELLE Ia.
Kristall P. 714.
 $\varphi = +30^\circ$ $H \perp [11\bar{2}]$

<i>H</i>	$R_H/R_{0^\circ} \text{ C. bei}$		<i>H</i>	$R_H/R_{0^\circ} \text{ C. bei}$	
	$T=14.15^\circ \text{ K.}$	20.48° K.		$T=14.15^\circ \text{ K.}$	20.48° K.
3.950		33.8	17.300	1279	
3.975	68.6		20.250		989.4
6.800	195.2		20.300	2080	
6.825		98.5	22.750	2665	
8.750		168.6	22.775		1353
9.675		209.2	25.000	3190	
10.625	493.0	267.3	25.025		1677
11.300	544.2		26.125		1833
11.975		299.5	26.225	3471	
12.000	568.7		27.550		2029
12.675	630.0		28.000	3884	
13.350	664.3		29.200	4242	2285
13.375		353.0	30.150	4494	2431
15.075		450.0	30.650	4595	
15.125	865.1		30.800		2521
17.250		626.3			

¹⁾ Proc. Amst. Acad. Vol. 33, p. 363, 1930.

TABELLE Ib.
Kristall P. 714. $\varphi = 0^\circ$. $H // [11\bar{2}]$

H	$R_H/R_{0^\circ C}$ bei			H	$R_H/R_{0^\circ C}$ bei		
	$T = 11.3^\circ K.$	$T = 14.15^\circ K.$	$T = 20.48^\circ K.$		$T = 11.3^\circ K.$	$T = 14.15^\circ K.$	$T = 20.48^\circ K.$
3.950			156.4	16.425	5470		2611
3.975	339.1	260.4		17.300	5707	4589	
6.800	911.1	715.0	441.6	17.350			2888
7.800		921.8		18.775			3111
8.750	1492	1134	734.0	20.275	5583		
9.700		1383	881.9	20.300		4655	
9.725	1834			20.325			3258
10.125			946.4	21.150			3332
10.150	1928	1506		22.725			3535
10.575			1019	22.750	5463	4744	
10.600	1980	1568		23.600			3700
10.625		1585		23.625	5645		
11.075	2012	1629	1084	24.975	6294		
11.300		1666		25.000		5483	4107
11.525		1701		25.475	6674		
12.000	2135	1801	1228	26.025			4486
12.400			1307	26.225		6334	
12.675		1980		27.500	9078		5271
13.350		2283	1511	28.000		8259	
13.375	2765			29.200	12106	9978	6552
15.050			2128	30.150	13718	11403	7382
15.100	4532			30.650		11954	
15.125		3544		30.825	14574		7898

mit verschiedener Orientierung der binären Achsen im Felde (die Hauptachse des Kristalles war immer senkrecht zur Feldrichtung) ändert bei einer Temperatur von $14.15^\circ K$. Für die Kristalle P 622 und P 706, welche dieselbe Orientierung und gleiche Dimensionen ($1.5 \times 0.8 \times 22 \text{ mm}$) haben wie P 674, wurden ganz analoge Verhältnisse gefunden. Der Absolutwert von $R_H/R_{0^\circ C}$ jedoch ist für diese Kristalle niedriger als für

P 674, was wohl damit zusammenhängen mag, dass sie einen grösseren Restwiderstand aufweisen als *P* 674 und deshalb wohl weniger rein sind.

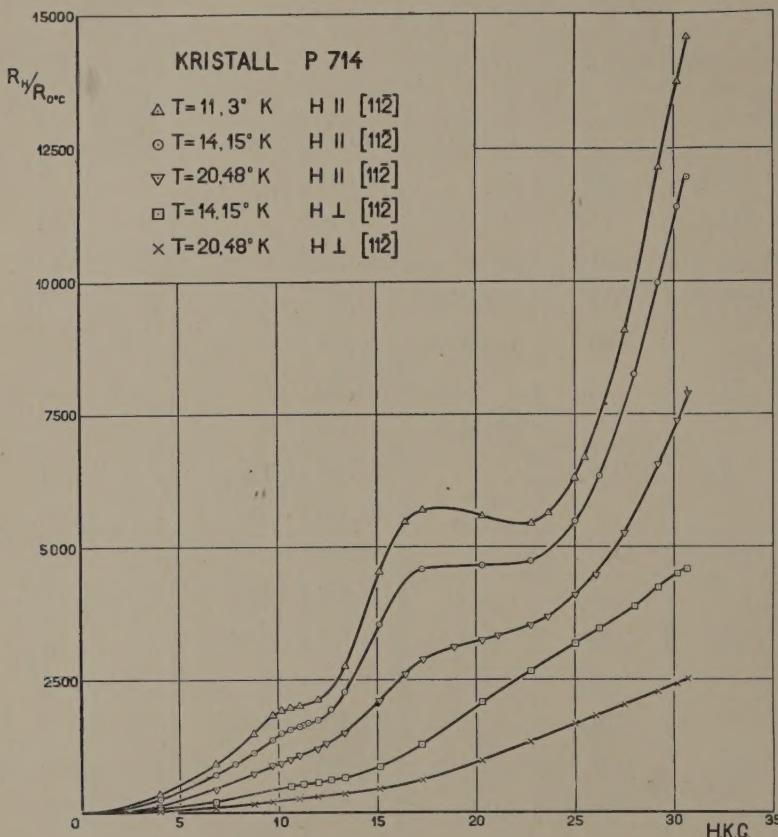


Fig. 1.

Folgende Arbeit beschreibt die Resultate erhalten an dem Kristall *P* 714, der einen noch niedrigeren Restwiderstand hat und noch genauer im Magnetfelde orientiert werden konnte als Kristall *P* 674. Die Dimensionen von *P* 714 sind $0,9 \times 0,9 \times 22$ mm.

§ 2. Als Ausgangsmaterial benutzten wir sehr reines Bi, welches auch zur Herstellung der Kristalle *P* 609 und *S* 607¹⁾, gedient hatte. Dieses Material wurde jetzt weiter gereinigt durch sechsmaliges Umkristallisieren des Metalles. Die Impfung bei der siebenten Kristallisation geschah dann mit einem sehr reinen und äusserst sorgfältig orientierten Impfkristall. Die Genauigkeit der Parallelität von Hauptachse und Kristalllänge war grösser als $0,5^\circ$. Die Montierung im Magnetfelde fand für Kristall *P* 714 in genau

¹⁾ Proc. Amst. Acad. Vol. 33, p. 357, 1930.

derselben Weise statt wie für $P\ 674$. Der Kristall wurde mit seiner Längsrichtung (// Hauptachse) senkrecht zu den Kraftlinien aufgestellt mit einer von uns auf $0,5^\circ$ geschätzten Genauigkeit.

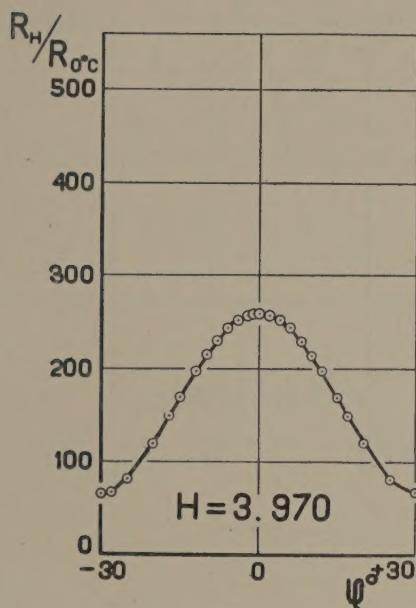


Fig. 2.

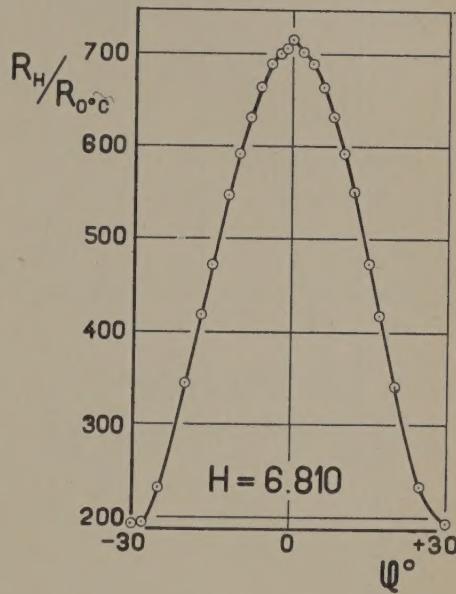


Fig. 3.

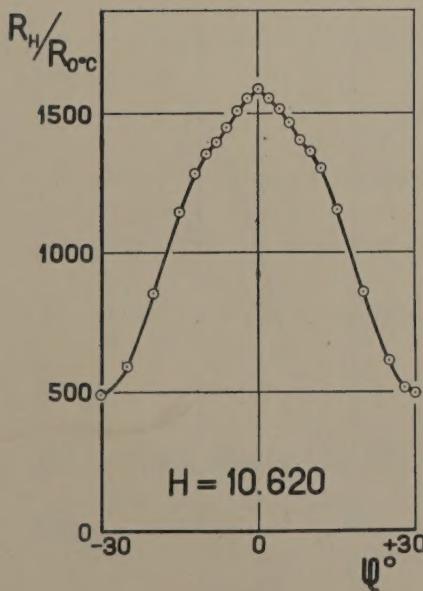


Fig. 4.

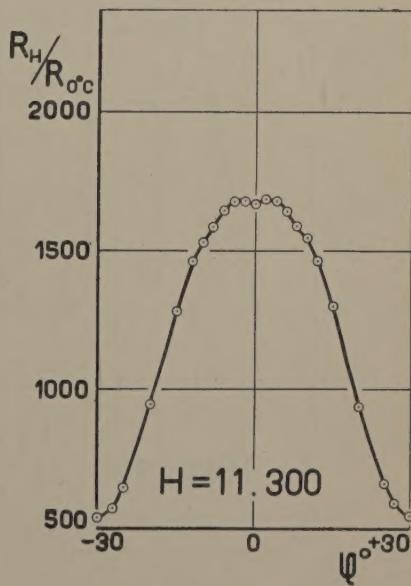


Fig. 5.

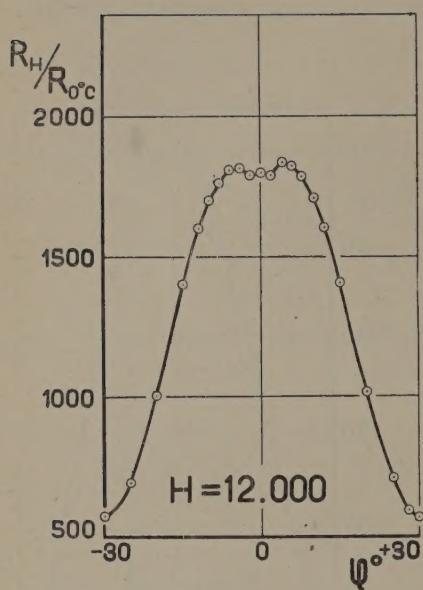


Fig. 6.

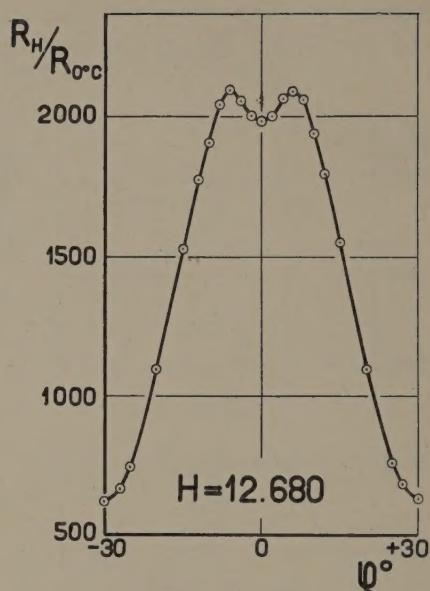


Fig. 7.

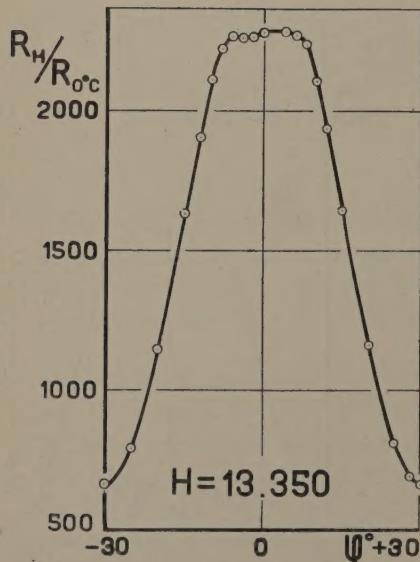


Fig. 8.

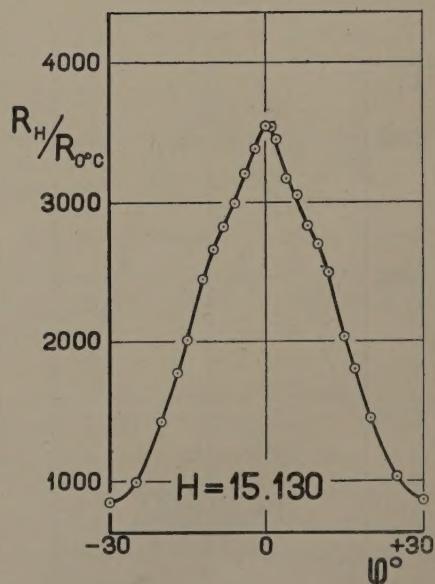


Fig. 9.

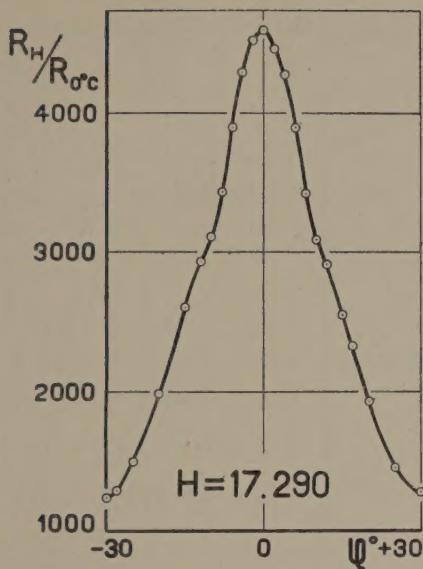


Fig. 10.

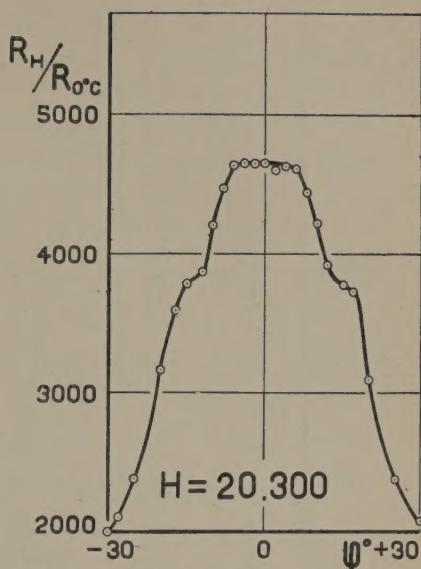


Fig. 11.

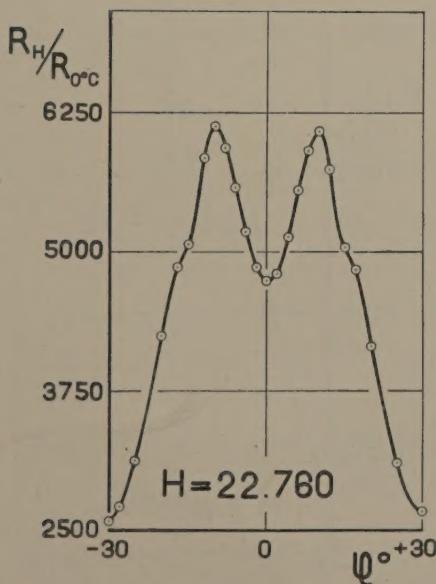


Fig. 12.

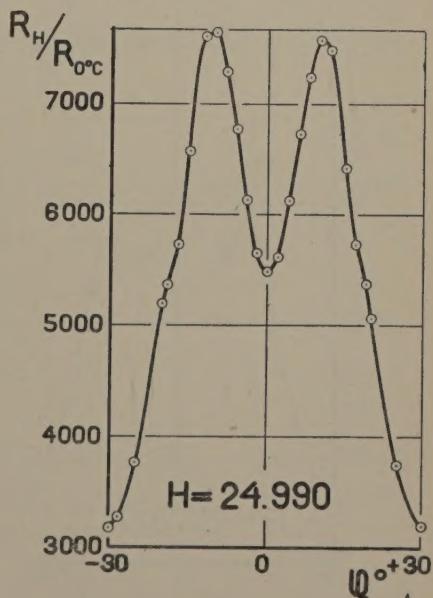


Fig. 13.

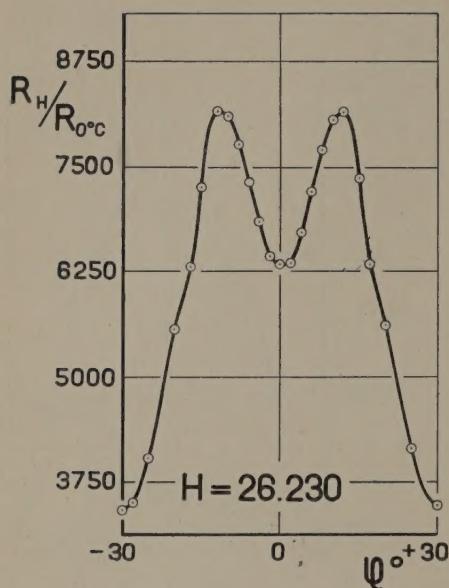


Fig. 14.

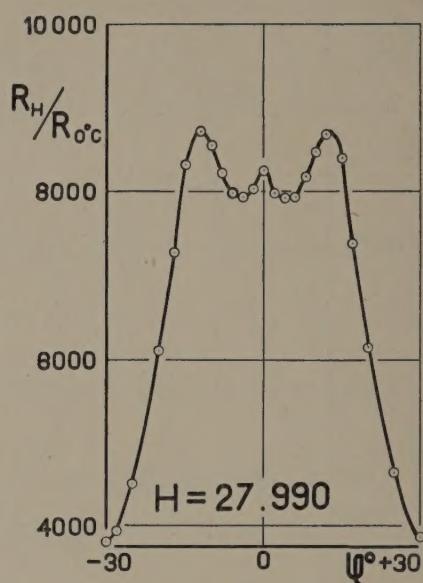


Fig. 15.

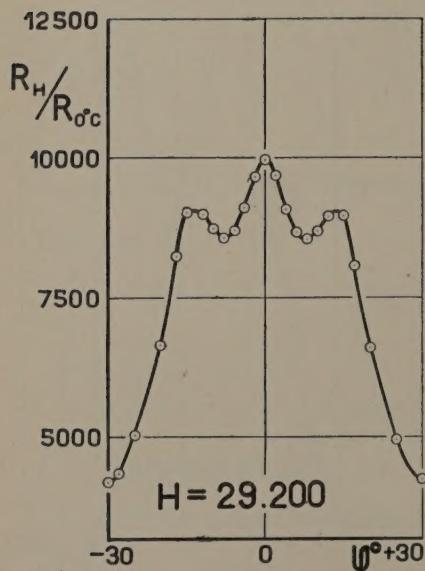


Fig. 16.

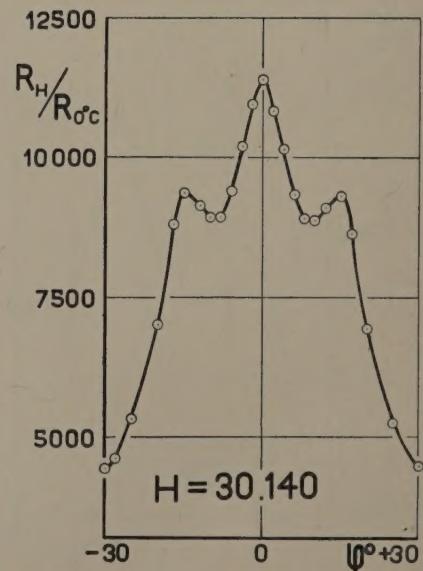


Fig. 17.

TABELLE IIa.
Kristall P. 714. $T = 14^\circ.15$ K.

φ	$R_H/R_{0^\circ C}$ bei $H =$							
	3.970	6.810	10.620	11.300	12.000	12.680	13.350	15.130
+ 30°	68.6	195.2	493.0	544.2	568.7	630.0	664.3	865.1
+ 28			510.5		593.6		691.6	
+ 27				589.9		683.5		
+ 25	82.3	233.6	610.0	660.5	709.7	762.5	812.9	1033
+ 20	121.3	342.1	857.7	939.8	1016	1093	1164	1458
+ 17	149.4	418.2						1807
+ 15	170.0	474.2	1151	1299	1407	1549	1647	2039
+ 12	198.5	552.0	1298	1465	1605	1795	1937	2497
+ 10	214.0	592.7	1360	1546	1711	1938	2110	2699
+ 8	229.4	633.3	1401	1588	1788	2057	2242	2827
+ 6	245.4	664.6	1462	1643	1826	2087	2271	3044
+ 4	253.8	688.2	1512	1677	1840	2063	2286	3230
+ 2	256.6	701.4	1550	1687	1784	2001	2219	3447
+ 1								3542
0	260.4	715.0	1585	1666	1801	1980	2283	3544
- 1	260.8	707.2						
- 2	259.0	700.0	1549	1677	1803	2001	2268	3379
- 4	254.0	688.3	1506	1676	1814	2054	2264	3200
- 6	244.4	664.6	1447	1644	1809	2092	2270	2990
- 8	230.8	631.9	1393	1588	1763	2041	2225	2821
- 10	216.3	593.1	1352	1529	1702	1904	2112	2659
- 12	198.5	547.8	1281	1463	1602	1772	1906	2447
- 15	170.0	471.8	1144	1282	1403	1528	1633	2013
- 17	148.9	419.1						1779
- 20	120.4	344.8	850.8	944.1	1006	1095	1148	1431
- 25	82.2	231.5	590.3	646.8	691.6	744.5	793.0	996.4
- 27				571.1		667.4		
- 28	69.1	194.1						
- 30	68.1	192.9	491.2	537.1	576.1	622.6	662.4	849.6

TABELLE IIb.
Kristall P. 714. $T = 14^{\circ}15$ K.

φ	$R_H/R_{0^{\circ}C}$ bei $H =$							
	17.290	20.300	22.760	24.990	26.230	27.990	29.200	30.140
+ 30°	1279	2080	2665	3190	3471	3884	4242	4494
+ 25	1460	2381	3108	3737	4146	4648	4963	5259
+ 20	1926	3093	4155	5066	5608	6149	6608	6940
+ 19				5374				
+ 17	2326	3731	4843	5725	6338	7380	8069	8635
+ 15	2548	3782	5044	6411	7363	8399	8976	9308
+ 12	2913	3922	5744	7478	8154	8688	8967	9105
+ 10	3089	4225	6083	7569	8058	8474	8699	8888
+ 8	3430	4440	5911	7233	7697	8173	8553	8903
+ 6	3892	4612	5557	6722	7206	7927	8673	9354
+ 4	4279	4630	5139	6123	6723	7931	9092	10146
+ 2	4460	4603	4805	5618	6347	7987	9695	10846
0	4589	4655	4744	5483	6334	8259	9978	11403
- 2	4519	4651	4862	5647	6429	8034	9665	10957
- 4	4294	4655	5182	6130	6841	7942	9120	10185
- 6	3894	4634	5580	6766	7314	7991	8714	9408
- 8	3438	4471	5932	7281	7760	8225	8576	8950
- 10	3111	4212	6130	7633	8097	8545	8742	8931
- 12	2933	3869	5838	7600	8161	8721	9012	9145
- 15	2606	3783	5070	6566	7236	8324	9038	9365
- 17		3596	4862	5731	6305	7281	8240	8807
- 19				5370				
- 20	1986	3166	4241	5192	5563	6105	6636	7019
- 25	1500	2381	3125	3762	4021	4519	5037	5325
- 28	1291	2103	2712	3278	3489	3957	4344	4606
- 30	1235	2002	2576	3173	3405	3822	4193	4427

§ 3. In Fig. 1 (Tabellen Ia und Ib) sind die Werte von $R_H/R_{0^{\circ}C}$ aufgetragen worden für verschiedene Intensitäten des Magnetfeldes und

TABELLE III.
Kristall P. 714.
 $H = 30,650$ $T = 14^{\circ}.15$ K.

φ	$R_H/R_{0^{\circ}} \text{ C.}$	φ	$R_H/R_{0^{\circ}} \text{ C.}$
+ 90°	4491	+ 12°	9253
+ 85°	5250	+ 10°	8948
+ 80°	6809	+ 10°	8997
+ 77° 30'	8250	+ 7° 30'	9153
+ 75°	9357	+ 5°	10078
+ 73° 30'	9337	+ 2° 30'	11213
+ 72° 30'	9253	+ 1°	11786
+ 70°	8918	0°	11954
+ 65°	9932	- 2° 30'	11542
+ 60°	11891	- 5°	10439
+ 55°	10333	- 10°	9012
+ 50°	8959	- 12° 30'	9206
+ 45°	9378	- 15°	9485
+ 42° 30'	8776	- 17° 30'	8927
+ 40°	7222	- 20°	7349
+ 40°	7138	- 25°	5521
+ 35°	5511	- 30°	4534
+ 30°	4579	- 30°	4560
+ 30°	4611	- 45°	9232
+ 25°	5399	- 46° 30'	9328
+ 22° 30'	6277	- 55°	9872
+ 20°	7087	- 60°	11807
+ 17° 30'	8536	- 65°	10269
+ 15°	9524	- 75°	9370
+ 15°	9408	- 85°	5433
+ 15°	9428	- 90°	4491
+ 13° 30'	9416		

die beiden Orientierungen der binären Achse parallel und senkrecht zur Feldrichtung.

Die Temperatur von $11,3^{\circ}\text{K.}$ wurde mittels festen Wasserstoffs erhalten

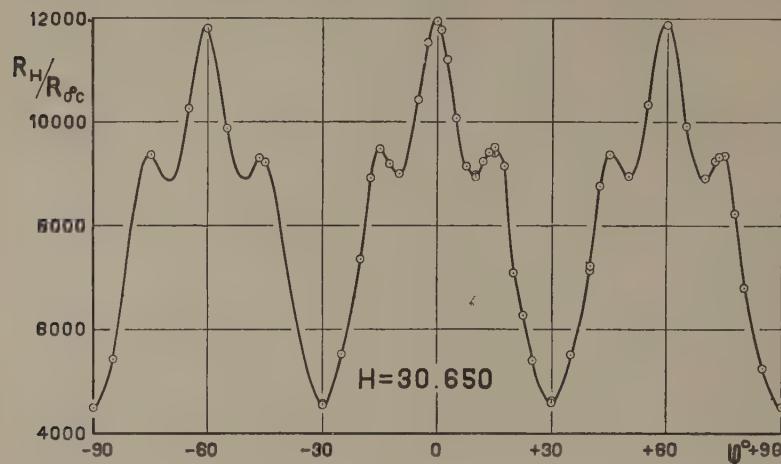


Fig. 18.

TABELLE IV.
Kristall P. 714. FOURIER Koeffizienten bei $T = 14.15^{\circ}\text{ K.}$

H	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6
3970	167	96	— 3	0	0	0	0
6810	462	257	— 11	4	2	1	1
10620	1079	520	— 58	15	14	11	3
11300	1200	577	— 86	— 14	1	— 9	— 3
12000	1306	647	— 104	— 27	— 11	— 6	— 5
12680	1449	747	— 108	— 50	— 28	— 20	— 9
13350	1576	854	— 88	— 49	— 19	4	4
15130	2075	1254	55	36	37	53	32
17290	2691	1506	205	174	59	— 14	— 32
20300	3581	1267	— 201	73	— 16	— 32	— 16
22760	4585	1318	— 764	— 282	— 215	26	77
24990	5618	1564	— 1148	— 440	— 208	27	70
26230	6156	1742	— 1233	— 348	— 63	53	27
27990	6928	2098	— 1122	— 60	281	164	— 30
29200	7554	2431	— 880	261	498	189	— 74
30140	8028	2758	— 615	514	606	200	— 88
30650	8279	2913	— 496	646	601	140	— 128

und bei dieser Temperatur wurden die Messungen nur ausgeführt mit der binären Achse senkrecht zur Feldrichtung.

In Fig. 2 bis 18 (Tabellen IIa und IIb) sind die Werte von $R_H/R_{0^\circ C}$ angegeben für siebzehn verschiedene Feldstärken und für Winkel von

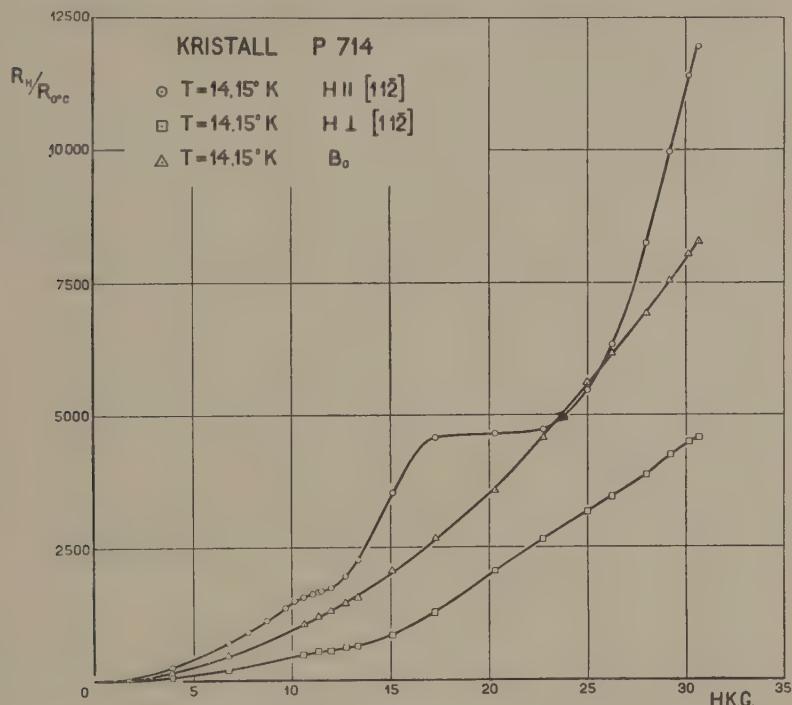


Fig. 19.

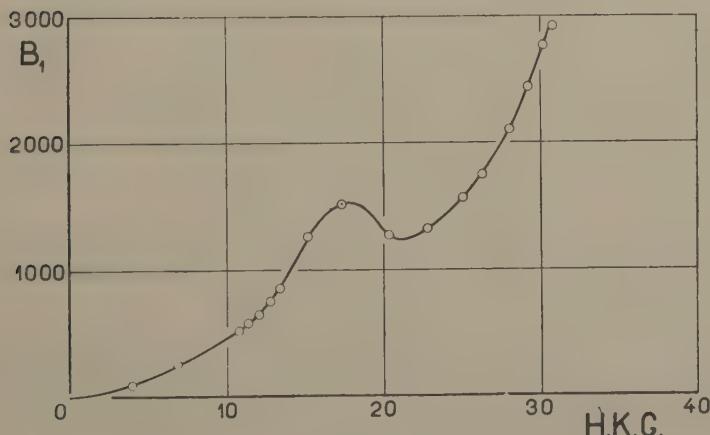


Fig. 20.

-30° bis $+30^\circ$ zwischen der Feldrichtung und der kristallographischen Richtung $[11\bar{2}]$ bei $14,15^\circ\text{K}$.¹⁾

Da wir bei einigen Feldstärken festgestellt haben, dass die Resultate für die drei Perioden untereinander völlig gleich sind, haben wir bei dem grössten Teil der Diagramme immer nur eine bestimmte Periode durch-

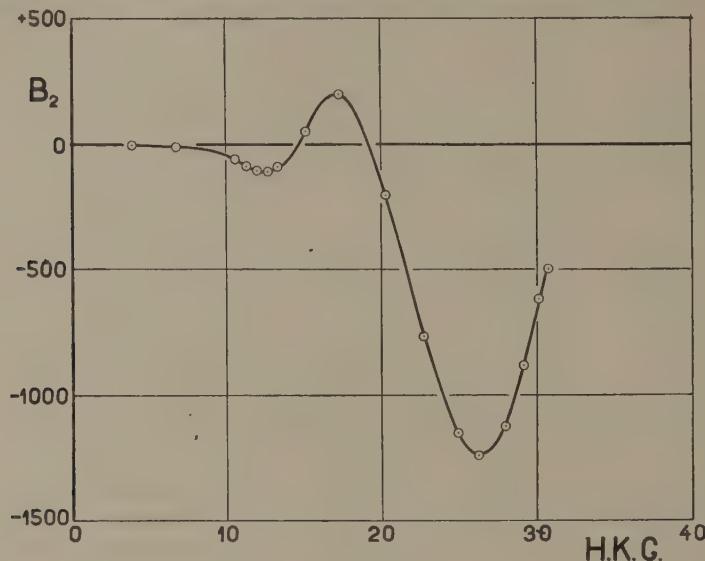


Fig. 21.

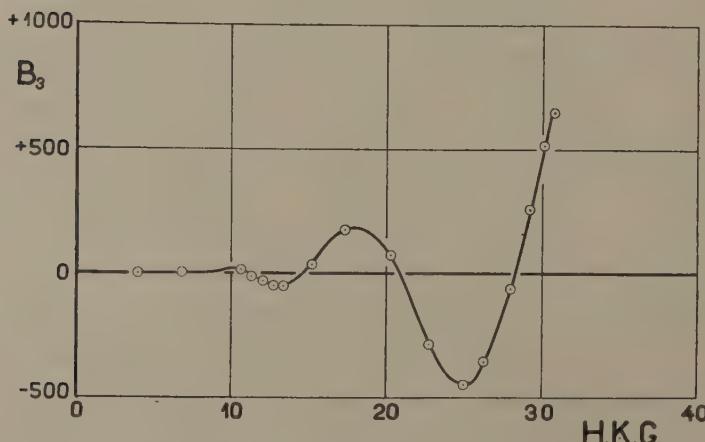


Fig. 22..

¹⁾ Durch ein Versehen wurde von uns in der vorigen Mitteilung (Diese Proceedings Vol. 33, p. 363) die Richtung $[11\bar{2}]$ mit der binären Achse identifiziert. Dies ist falsch, denn die Indizes der Achse sind $[10\bar{1}]$. Die Richtung $[11\bar{2}]$ bildet also die Bisectrice zweier binären Achsen. Es ist jedesmal der Ausdruck „parallel zur binären Achse“ durch „senkrecht zur binären Achse“ zu ersetzen und umgekehrt.

gemessen. Diese völlige Gleichheit der drei Perioden untereinander sieht man aus Fig. 18 (Tabelle III), wo die Resultate für alle drei Perioden aufgetragen sind. Diese Figur giebt die komplizierteste Kurvenform, in der sich die Asymmetrien am Stärksten zeigen. Bei einer Drehung über 180° wurde der Unterschied der zwei $R_H/R_{0^\circ C}$ Werte nie grösser als 0,4%. Da dies der Genauigkeit der Messungen entspricht, war keine Korrektion für den Halleffekt vorzunehmen.

Für alle bis jetzt von uns gemessenen Kristalle sind die Kurven der Widerstandsänderung im Magnetfelde als Funktion von dem Winkel zwischen den Achsen und der Feldrichtung ähnlich; ebenso wie diejenige, welche den Zusammenhang von $R_H/R_{0^\circ C}$ und H bei einer bestimmten Orientierung angeben. Nur die Absolutwerte sind verschieden und zwar werden die Werte grösser durch mehrmaliges Umkristallisieren.

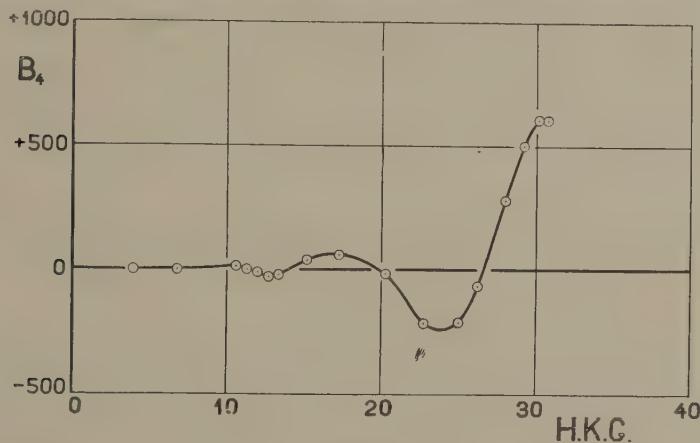


Fig. 23.

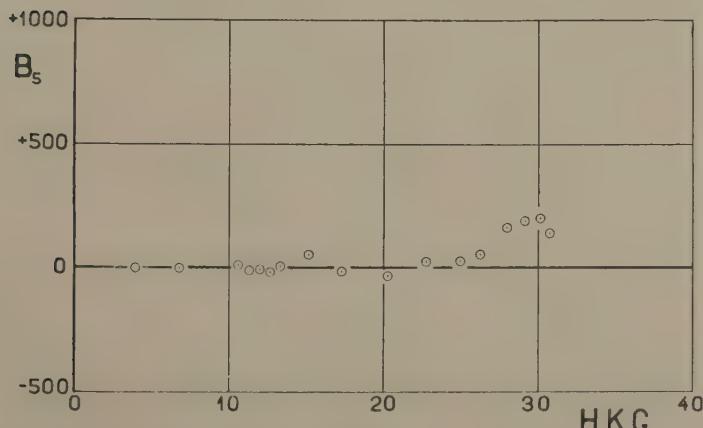


Fig. 24.

§ 4. Wir haben die Fourier Zerlegung für alle Diagramme (Fig. 2—18) genau in derselben Weise durchgeführt, wie es früher für $P714$ geschah.

Tabelle IV gibt die Werte der Koeffizienten B_0, B_1 bis B_6 für 17 verschiedene Feldstärken bei $14,15^\circ$ K. In Fig. 19 ist B_0 aufgetragen als Funktion der Feldstärke. Dieser Koeffizient gibt den Mittelwert von $R_H/R_{0^\circ C}$ über eine Periode des Drehungsdiagrammes an. Weiter sind die beiden „extremen“ Kurven in der Figur aufgetragen. Man sieht, dass, obwohl die „extremen“ Kurven eine sehr verschiedene und komplizierte Form

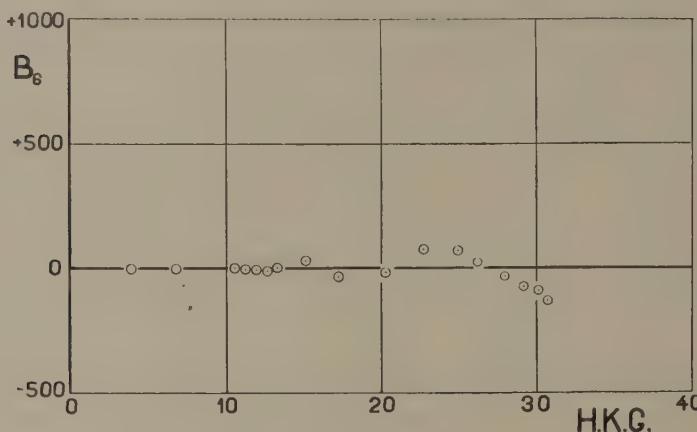


Fig. 25.

haben, die Form der B_0 Kurve verhältnässig einfach ist. In Fig. 20—23 sind die Koeffizienten B_1 bis B_4 als Funktion des Feldes aufgetragen. Wie man sieht, sind diese Kurven für die Kristalle $P674$ und $P714$ ganz analog. Die Koeffizienten B_5 und B_6 sind zu klein um noch einen Einfluss zu haben. Über ihre Form lässt sich nichts aussagen.

Schliesslich möchten wir Herrn J. W. BLOM sehr für seine Hilfe bei den Messungen danken.

Physics. — *Die Widerstandsänderung von Wismuthkristallen im Magnetfeld bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff.* Von L. SCHUBNIKOW und W. J. DE HAAS. (Mitteilung No. 210b aus dem Physikalischen Institut, Leiden).

(Communicated at the meeting of May 31, 1930.)

§ 1. Für die Wismuthkristalle $P\ 622$ ¹⁾, $P\ 674$ ²⁾, $P\ 706$ ³⁾ und $P\ 714$ ⁴⁾

TABELLE I.
 $\varphi = 0^\circ$ $H // [112]$.
 $T = 77.40^\circ\text{K}$.

H	$R_H/R_{0^\circ\text{C}}$ für			H	$R_H/R_{0^\circ\text{C}}$ für		
	P 714	P 674	P 622		P 714	P 674	P 622
30.650	439.6			17.500		155.4	158.1
30.600	438.0			17.250	149.9		
29.200	401			15.700			128.0
27.500	356			15.675		125.7	
26.050	323			15.125	116.4		
25.000	299.5			14.325		106.7	
24.975	298.9			13.375	89.4		
24.975	298.2			13.150		89.5	90.80
23.625	268.9			12.000		75.0	
22.200		235.8		11.950	72.1		
21.775		234.8		11.125		63.9	
21.700	227.9			11.050	61.6		
21.025			223.7	10.125	52.0	52.5	53.38
21.000		219.5		8.750	38.8		
20.450		210.0		8.475		37.47	
20.275	201.3			6.775		24.07	24.70
19.750			199.5	5.075		14.05	
18.800			182.5	3.975	8.27		
18.775		179.0		3.375		6.57	

¹⁾ Proc. Amst. Acad. Vol. 33, p. 130, 1930.

²⁾ Proc. Amst. Acad. Vol. 33, p. 363, 1930.

³⁾ Die Messungen sind nicht publiziert.

⁴⁾ Proc. Amst. Acad., Vol. 33, p. 418, 1930.

TABELLE II.

 $\varphi = 30^\circ$ $H \perp [11\bar{2}]$. $T = 77.40^\circ\text{K.}$

H	$R_H/R_{0^\circ\text{C}}$ für			H	$R_H/R_{0^\circ\text{C}}$ für		
	P 714	P 674	P 622		P 714	P 674	P 622
30.625	117.2			17.300	38.16		
29.200	105.9			15.675			31.38
27.500	92.9			15.100	29.35		
26.025	83.5			14.225		27.17	26.32
24.975	76.8			13.350	22.58		
23.625	68.7			12.575			20.27
22.300		64.5		12.000	18.41		18.58
21.775			59.36	11.075	15.85		
21.375	57.9			10.150	13.48		
20.600			52.80	10.125		13.84	13.35
20.575		54.8		8.750	10.18		
20.325	51.4			6.775		6.73	6.49
19.800			49.31	4.000	2.65		
18.775			44.65	3.375		2.199	
17.500		40.12	38.79				

haben wir schon bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs festgestellt, wie die $R_H/R_{0^\circ\text{C}}$ Werte von der Feldstärke und von der Feldrichtung in Bezug auf die binären Achsen abhängen.

Es war interessant diese Messungen bei höheren Temperaturen zu wiederholen.

Vorliegende Arbeit gibt die Resultate der Messungen für die drei Kristalle *P 622*, *P 674* und *P 714* bei den Temperaturen 77.40°K. und 64.25°K. Diese Temperaturen wurden mittelsflüssigen Stickstoffs erhalten und aus dem Dampfdruck bestimmt.

Die $R_H/R_{0^\circ\text{C.}}$ Werte für die Kristalle *P 622* und *P 674* haben wir im Gebiet bis $H = 22500$ Gauss zwischen den Polschuhen (40 mm. Stirnfläche, Abstand 26 mm.) des kleineren Elektromagneten des Laboratoriums gemessen. Der Kristall *P 714* wurde bis $H = 30600$ zwischen den Polschuhen (40 mm. Stirnfläche, Abstand 26 mm.) des grossen Elektromagneten durchgemessen. Die Montierung der Kristalle und die Mess-

methoden waren die nämlichen wie bei den Messungen im flüssigen Wasserstoff.

§ 2. In Fig. 1 (Tab. I und II) und Fig. 2 (Tab. III und IV) sind die Werte $R_H/R_{0^{\circ}\text{C}}$ als Funktion der Feldstärke H aufgetragen. Die Messungen wurden bei 77.40°K . resp. 64.25°K . und bei den Orientierungen der binären Achsen parallel und senkrecht zur Feldrichtung durchgeführt. Aus den angegebenen Figuren kann man sehen, dass: 1. die Abhängig-

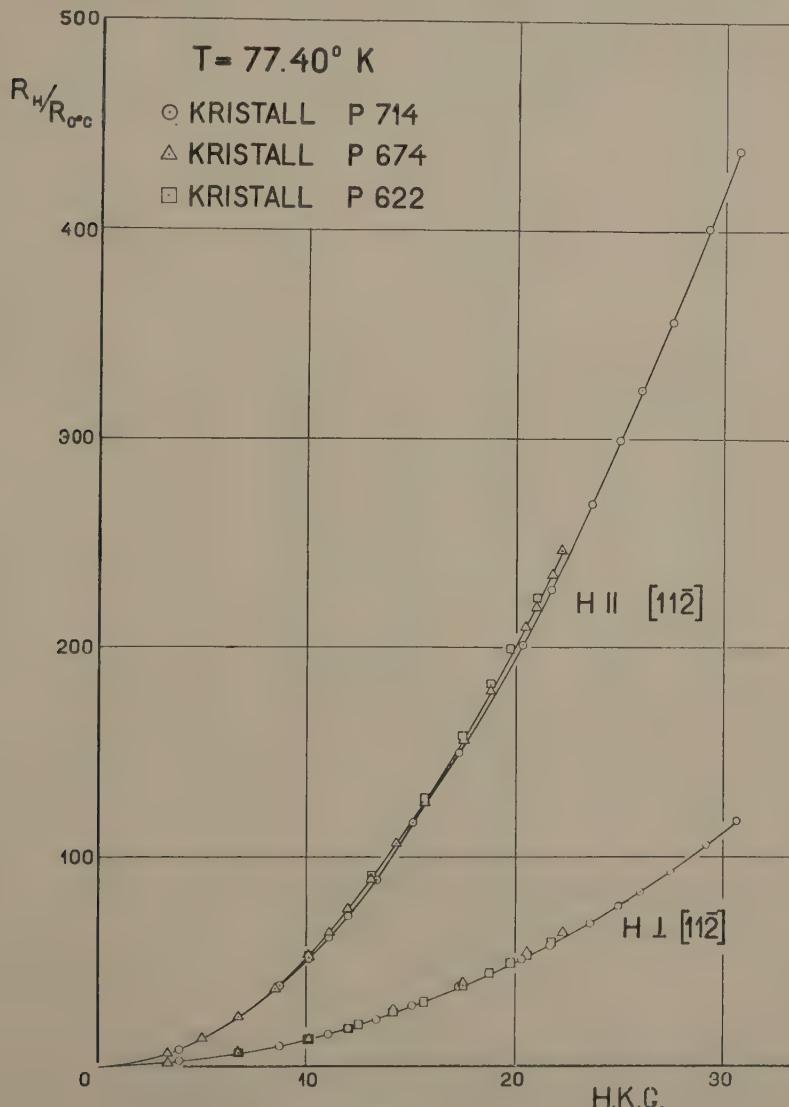


Fig. 1.

keit der $R_H/R_{0^\circ C}$ Werte vom Felde H bei diesen Temperaturen ziemlich einfach ist im Vergleich mit der Abhängigkeit bei Wasserstofftempera-

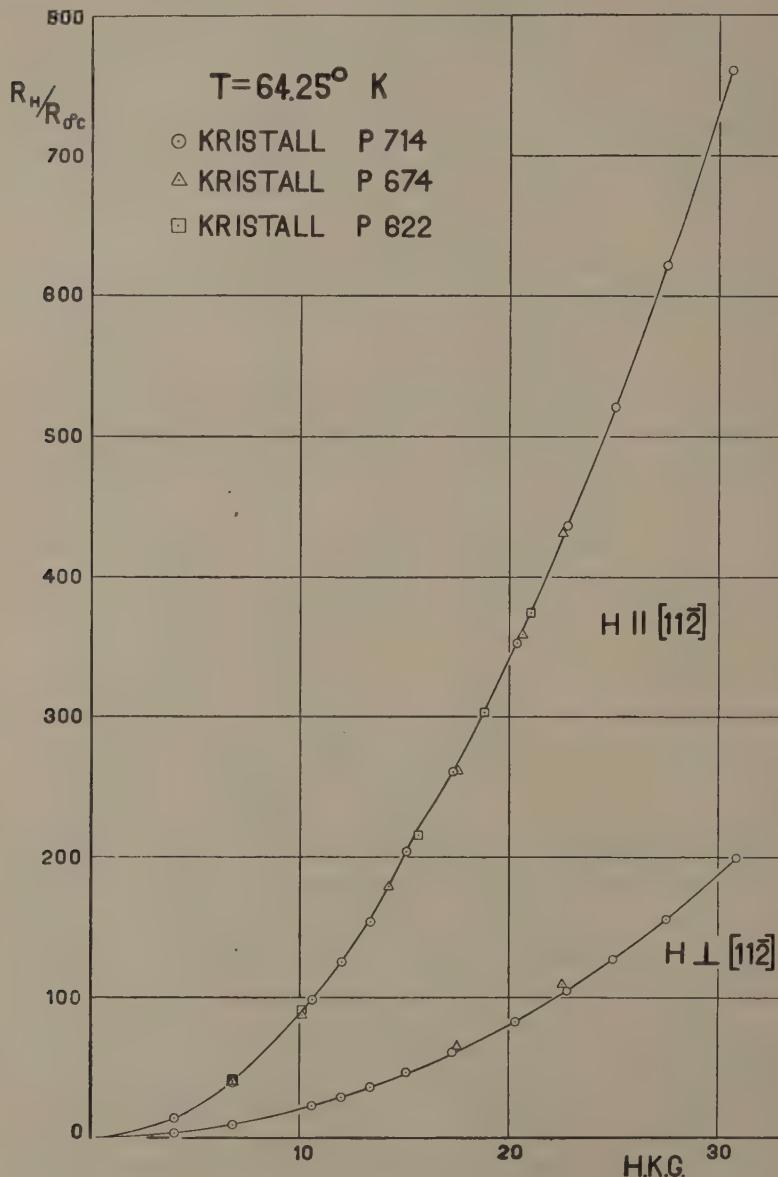


Fig. 2.

turen. Nur bei dem reinsten Kristall $P 714$ kann man auf eine sehr schwache Andeutung einer Stufe bei $H = 15$ KG hinweisen.

2. Die $R_H/R_{0^\circ C}$ Werte scheinen bei diesen Temperaturen gut repro-

TABELLE III.
 $\varphi = 0^\circ$ $H // [11\bar{2}]$.
 $T = 64.25^\circ$ K.

H	$R_H/R_{0^\circ C}$ für			H	$R_H/R_{0^\circ C}$ für		
	P 714	P 674	P 622		P 714	P 674	P 622
30.550	759.4			17.500		260.9	
30.500	760.7			17.275	261.4		
27.525	622			15.675			214.9
24.975	522.8			15.200	203.8		
24.975	521.5			14.225		178.2	
24.975	521.5			13.350	153.9		
22.800	436.9			12.000	125.8		
22.550		430.5		10.625	99.0		
21.025			374.2	10.125		87.3	88.72
20.575		357.4		6.800	40.3		
20.325	353.2			6.775		40.25	41.92
18.775			303.0	3.975	14.32		

TABELLE IV.
 $\varphi = 30^\circ$ $H \perp [11\bar{2}]$.
 $T = 64.25^\circ$ K.

H	$R_H/R_{0^\circ C}$ für		H	$R_H/R_{0^\circ C}$ für	
	P 714	P 674		P 714	P 674
30.550	199.6		17.275	61.7	
27.500	156.4		15.125	47.4	
24.975	127.8		13.350	36.29	
22.775	104.9		12.025	29.75	
22.525		108.6	10.575	23.27	
20.250	83.2		6.800	9.74	
17.500		64.8	3.975	3.82	

duzierbar zu sein. Die Unterschiede zwischen den $R_H/R_{0^\circ C}$ Werte für verschiedene Kristalle werden wahrscheinlich durch kleine Unterschiede in der Orientierung hervorgerufen.

3. Der von uns gefundene Absolutwert von $R_H/R_{0^\circ C}$ war sehr gross im Vergleich mit den von anderen Autoren angegebenen Werten¹⁾. Dies war zu erwarten, da wir sehr reine und gute Kristalle für unsere Messungen gebraucht haben.

§ 3. In Fig. 3 und 4 (Tab. V) sind die Drehungsdiagramme von Kristall

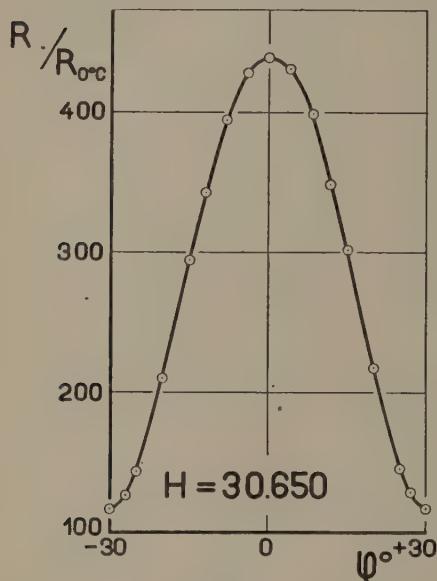


Fig. 3.

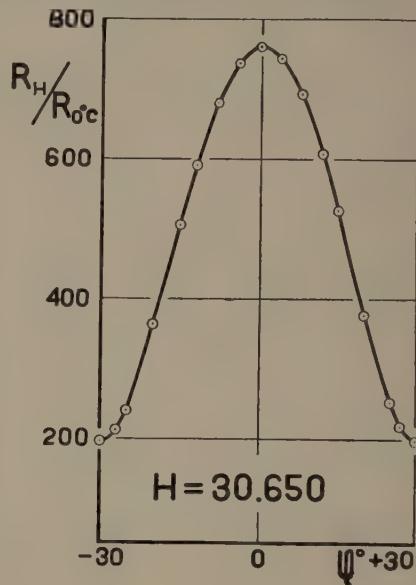


Fig. 4.

TABELLE V.
Kristall P 714. $H = 30.650$ Gauss.

φ	$R_H/R_{0^\circ C}$ bei $T =$		φ	$R_H/R_{0^\circ C}$ bei $T =$	
	77.40 °K.	64.25 °K.		77.40 °K.	64.25 °K.
+ 32°40'	124.9		- 20'	438.4	760.0
+ 29°40'	117.1	198.0	- 4°20'	427.7	736.8
+ 26°40'	128.6	218.7	- 8°20'	394.5	680.4
+ 24°40'	145.5	252.3	- 12°20'	342.6	590.7
+ 19°40'	217.1	377.4	- 15°20'	294.5	506.3
+ 14°40'	301.7	526.7	- 20°20'	210.2	364.2
+ 11°40'	348.3	607.0	- 25°20'	143.1	241.3
+ 7°40'	398.9	693.4	- 27°20'	126.5	212.8
+ 3°40'	430.6	744.5	- 30°20'	116.5	196.7

1) Siehe z. B. KAPITZA Proc. Roy. Soc. Vol. 119, p. 407, 1928.

P 714 bei $77,40^\circ$ K. und $64,25^\circ$ K. und Feldstärke 30,650 Gauss angegeben worden. Abszisse ist wie immer der Winkel zwischen der kristallographischen Richtung $[11\bar{2}]$ und der Richtung der Kraftlinien, Ordinate der Wert von R_H $77,40^\circ$ K./ $R_{0^\circ C}$ resp. R_H $64,25^\circ$ K./ $R_{0^\circ C}$.

Die beiden Figuren 3 und 4 zeigen eine sehr einfache Form der Drehungsdiagramme, welche bei Wasserstofftemperaturen nur in sehr schwachen Magnetfeldern ($H = 4$ KG) gefunden wurde. Es sei daran erinnert, dass eben im Felde $H = 30$ KG bei $T = 14,15^\circ$ K. die komplizierteste Form des Drehungsdiagrammes gefunden wurde.

Schliesslich berechneten wir in der schon bekannten Weise die Koeffizienten der Fourier Reihe. Tabelle VI gibt die Werte von B_0 , B_1 bis B_6 .

TABELLE VI.

Kristall P 714.

FOURIER Koeffizienten bei 30,650 Gauss.

T °K.	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6
77,40	288	161	— 10	1	0	— 1	— 1
64,25	497	278	— 20	3	1	1	1

Gerne möchten wir Herrn J. W. BLOM herzlich danken für seine stetige Hilfe bei den Messungen.

Physics. — *Determination of the ratio of the specific heats (c_p/c_v) of helium gas at the boiling point of oxygen, by means of the velocity of sound.* By W. H. KEESEM and A. VAN ITTERBEEK. (Communication N°. 209a from the Physical Laboratory at Leiden.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

§ 1. *Introduction.* With the intention of performing measurements, which will furnish data of the specific heats of gases at very low temperatures and at pressures less than one atmosphere, we have worked out a method, which enables us to determine the velocity of sound in a gas at low temperatures with an accuracy of 0.3 %. We have tested this method for helium gas at the boiling point of oxygen and a pressure of one atmosphere. We could compare our result with a direct determination of the specific heat by SCHEEL and HEUSE¹).

For later measurements at the temperatures of liquid hydrogen and liquid helium, we have used a modified method. Yet we think a communication of this measurement at the temperature of the boiling point of oxygen is desirable because of the degree of accuracy obtained with it.

§ 2. *Method and apparatus.* We follow a resonance method, which is between the method of QUINCKE²) (open resonator, changeable length, constant frequency) and that of THIESEN³) (closed resonator, constant length, changeable frequency). That is to say, we make use of a closed resonator with changeable length and constant frequency. The last gives the advantage, that one is not disturbed by the occurrence of the proper tones of the supply tubes.

The apparatus is represented in Fig. 1. As a source of sound we used a telephone T , soldered in a copper box D , that is tightly closed. The telephone is separated from the wall of the box D by a thin layer of cotton-wool W . The box D is provided with a little cone K , so that the sound in passing from the box D to the leading-tube B_1 is damped as little as possible. The apparatus was filled with helium gas through the tube H . A case Ka filled up with cotton-wool and saw-dust is placed around the box D , to prevent disturbance by the sound originating from the telephone.

¹⁾ K. SCHEEL and W. HEUSE. Ann. d. Phys. (4) **40**, 473, 1913.

²⁾ G. QUINCKE. Pogg. Ann. **128**, 177, 1866. Wied. Ann. **63**, 66, 1897.

³⁾ M. THIESEN. Ann. d. Phys. (4) **25**, 506, 1908.

T_1 represent the supply-wires of the telephone, connected to the secundary coil of the transformer.

The sound reaches the copper resonator tube R through the tube B_1 , which is soldered to the cryostatcap C . The length and the diameter of R

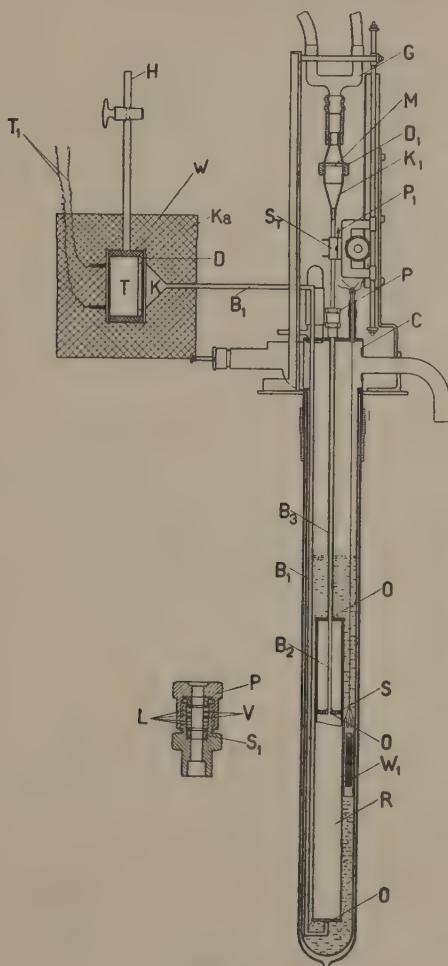


Fig. 1.

are respectively 30 cm and 2.6 cm, the openings O are 4 mm. The inside of this resonator tube was very accurately turned and polished on the lathe.

In this resonator tube was a moveable disk S , provided with a little opening of 3 mm. On the upper part of the disk a piece of felt was pasted, in order to avoid the sound caused by friction of the disk against the wall of the resonator.

The disk is fastened to a tube B_2 of German silver, of inner diameter

3 mm, which moves in the tube B_3 . The latter is also soldered to the cryostat C .

The moveable tube B_2 is clamped in a copper piece S_T , that is moved by a rack-and-pinion system.

The end of the tube B_2 is connected by means of a second cone K_1 to a box D_1 , diameter 2.5 cm. The box is closed from the air by means of a membrane M of German silver, 0.02 mm. thick.

The tube B_2 moves, through the packing box P , while remaining hermetically closed (see Fig. 1). By using special thin pieces of leather it was possible to reach a vacuum of 10^{-5} mm mercury-pressure in the resonator. S_1 is a conical massive copper piece, L represents the thin pieces of leather soaked in oil, V are layers of grease.

The maxima were observed by means of a stethoscope G . The positions of the tube for two succeeding resonance maxima were determined by a cathetometer, adjusted upon the sharp point P_1 . Thus it was possible to determine each time the length of a half wave-length up to 0.01 mm.

By adjusting on two succeeding maxima one is independent of the correction of the opening O .

The temperature was determined by means of a resistance thermometer W_1 , of a rather small type, in view of the restricted dimensions of the cryostat-vessel. The platinum resistance wire was wound upon a porcelain tube, suspended in a glass tube.

After having exhausted the resonator to 10^{-5} mm mercury pressure, it was filled with helium gas to 1 atmosphere. The pressure was read on an open mercury manometer by means of the same cathetometer, with which the position of the moveable disk was determined.

§ 3. Generator. Determination of the Frequency. As generator we used the classical oscillating arrangement in which the anode circuit is coupled inductively with the grid circuit, using three triode-valves connected in parallel; as valves we used Philips $T\ A\ 04/5$, heating current 1.6 Amp., anode potential 400 Volts.

The frequency was changed by changing the capacity of the oscillating circuit between $2\ \mu\text{F}$ and $0.5\ \mu\text{F}$.

In this way and also by connecting other selfinductions in circuit, it was possible to reach the frequency range between 700 and 2800 vibrations per second.

The accuracy of the method is defined by the accuracy, with which the frequency is known.

For the determination of the frequency we made use of a string galvanometer, recording the movement of the string, which was a $4\ \mu$ Wollaston wire. Fig. 2 represents this apparatus.

The image of the string of the galvanometer S_g is projected vertically by a system of lenses on the horizontal slit of a registration drum R . B represents an arc lamp, which illuminates the string. The little water-

cuvette W serves for taking up the heat of the arc lamp. TR represents a low frequency transformer, the primary coil of which is connected up in the anode circuit of the tonegenerator.

The registration drum is moved by means of a motor M , $1/16$ HP. The current for the motor was delivered by a 32 Volt battery

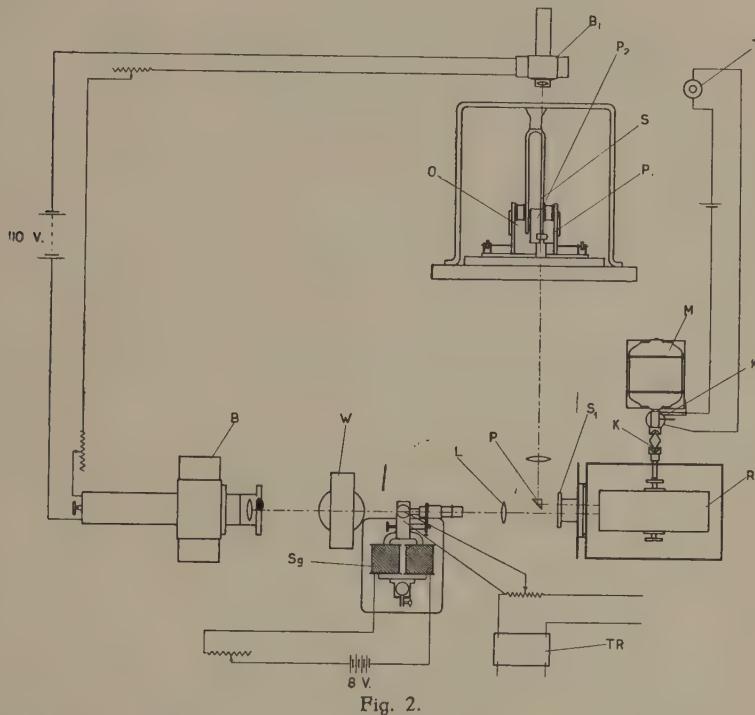


Fig. 2.

with constant current. The axis of the registration drum is joined to the axis of the motor, by a special coupling K . The velocity of the motor was determined optically by means of a tuning fork S , which intercepts with its proper frequency the light of an arc lamp B_1 . The tuning fork is driven electrically (in the figure the tuning fork has been drawn in projection). One prong of the tuning fork carried a light plate P_1 with a small opening O (0.1 mm). The opening O of the plate P_1 vibrates before the equally large opening of a second plate P_2 , on which the light of the arc lamp B_1 is focussed. We thus obtain on the registration drum, with the aid of the total-reflecting prism P , a small point, which appears every other half period of the tuning fork. The points derived from the fork and the sine-curves of the string are registered on sensitive bromide paper. A blind-shutter S_1 , adjusted to "time", is placed before the slit. K represents a mercury cap, by which the current in the telephone is closed each time after a complete revolution of the drum. In this way it was possible to open the shutter at a definite "tick" and to shut it at a following "tick"; thus

preventing a later part of the image on the sensitive paper falling over the first part.

Assume: l_m the length between a whole number of points of the tuning fork,

l_x the length of a whole number of sine-curves of the string,

n_m the number of the points,

n_x the number of the curves,

f_m the frequency of the tuning fork,

f_x the unknown frequency.

We have:

$$f_x = \frac{f_m n_x l_m}{n_m l_x}.$$

In this way it was possible to get a relative accuracy of 1 in 10.000. The absolute accuracy is fixed by the accuracy with which the frequency f_m of the electrically driven tuning fork is known. The frequency f_m was determined by an electrically driven tuning fork of the Cambridge Instrument Co. with frequency 300.0, calibrated by the Cambridge Instrument Co. with an accuracy of 0.1 %. The anode current of it is lead through the string galvanometer. We found for f_m :

$$\begin{array}{lll} \text{February } 10^{\text{th}} 1930 & f_m = 132.4 \\ \text{, } 27 & \text{, } = 132.3 \\ \text{March } 27 & \text{, } = 132.5. \end{array}$$

We took for the value of f_m the average $f_m = 132.4$.

§ 4. Calibration of the Generator. Determination of the velocity of sound in helium gas at the boiling point of oxygen. We have examined how far the frequency of the generator is dependent on the heating current i of the valves at constant anode potential.

Coils I	$1 \mu\text{F}$	$0.5 \mu\text{F}$
$i = 4.8 \text{ amp.}$	$f_x = 1833$	$f_x = 2465$
4.9	1832	2460
4.7	1847	2518

4.8 amp. represents the maximal current intensity. We see, that, when this intensity is reached, the frequency changes but little.

For the measurements we used coils I and capacities $1 \mu\text{F}$ and $0.5 \mu\text{F}$; the heating current was maintained constant at 4.8 amp.

We found:

f_x	$\frac{\lambda}{2}$ average in cm.	velocity of sound in m/sec
1833	$15.25^1 \pm 4^0$	559.1
2465	$11.34^1 \pm 3^5$	559.1

The pressure in the resonator was 76.5 cm; the temperature of the oxygen bath was maintained constant at -182.90° .

§ 5. *Determination of the ratio of the specific heats.* Assume :

W = velocity of sound in cm/sec,

V = molecular volume in cm^3/g ,

P = pressure in dynes/cm²,

p = " " atmospheres,

M = molecular weight = 4.00 (HEUSE, TAYLOR),

c_p = specific heat at constant pressure,

c_v = " " " volume,

R_M = molecular gasconstant (erg/ $^{\circ}$ C. Mol.) = 8.316×10^7 ,

R = gasconstant in atm. theoretical normal volume/ $^{\circ}$ C. = $1/273.1$.

From

$$W = \sqrt{-\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{V^2}{M}}, \dots \dots \dots \quad (1)$$

and

$$pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} \right), \dots \dots \dots \quad (2)$$

it follows that

$$W = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{R_M T}{M} \left(1 + \frac{2B}{RT} p \right)}, \dots \dots \dots \quad (3)$$

where $B = 0.504 \times 10^{-3}$ ¹⁾. With $W = 559.1$, $T = 90.20$, $p = 1$,

$\frac{c_p}{c_v}$ becomes 1.662. We put the accuracy of this at 0.4% (comp. § 1).

SCHEEL and HEUSE²⁾ obtain at -180° C. $\frac{c_p}{c_v} = 1.671$ (they give as accuracy 0.7%).

§ 6. *Calculation of $\frac{c_p}{c_v}$ for a pressure $p = 0$.* From known thermodynamical formulae and formula (2) in which the term with B is supposed to be sufficiently small, it follows that :

$$\frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{c_p}{c_v} \right)_{p=0} \left[1 + \frac{2}{\lambda R} \left\{ \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2(\lambda+1)} T \frac{d^2 B}{dT^2} \right\} p \right], \dots \quad (4)$$

when

$$M(c_v)_{p=0} = \lambda R_M.$$

¹⁾ See G. P. NIJHOFF, Comm. Leiden Suppl. N^o. 64c.

²⁾ See Wärmetabellen, Physik. Techn. Reichsanstalt, p. 56.

From the values for B , given by NIJHOFF l.c. follows :

$$\left(\frac{dB}{dT}\right)_{90,20^\circ} = 1.9 \times 10^{-6} \quad \text{and} \quad \left(\frac{d^2B}{dT^2}\right)_{90,20^\circ} = 3.6 \times 10^{-8}.$$

We thus obtain

$$\left(\frac{c_p}{c_v}\right)_{p=0} = 1.661.$$

§ 7. *Influence of the wall of the resonator on the velocity of sound.*
We saw in § 2, how it is possible to eliminate with our method the correction of the end-openings on the velocity of sound.

In order to estimate the influence of the wall of the resonator on the velocity of sound, we have made use of the formula of KIRCHHOFF-HELMHOLTZ¹⁾

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{DV\sqrt{\pi\nu\varrho}} \left[\sqrt{\eta} + \left\{ \sqrt{\frac{c_p}{c_v}} - \sqrt{\frac{c_v}{c_p}} \right\} \sqrt{\frac{\kappa}{c_v}} \right] \quad \dots \quad (5)$$

where:

ΔW = correction of the velocity of sound,

D = diameter in cm, 2.6 cm,

ν = frequency, 1800 osc./sec.,

ϱ = density in gr./cm³,

η = coefficient of viscosity in C.G.S. units

$$\eta = 918.6 \times 10^{-7}, \quad (2)$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1.66, \quad c_v = 0.74 \text{ cal/gr.},$$

κ = heat conductivity in cal/gr. cm sec.,

$$\kappa = 1.48 \times 10^{-4} \text{ at } -191.7^\circ \text{ C: (EUCKEN 1913).}$$

(5) gives $\frac{\Delta W}{W} = 7.0 \times 10^{-5}$. This can therefore be neglected in

measurements of this degree of accuracy.

We thankfully acknowledge that this research was furthered by a grant from the Smithsonian Institution.

We also thank Mr. J. A. v. LAMMEREN, phil. nat. cand., for his helpful assistance.

¹⁾ Comp. R. E. C. CORNISH and E. D. EASTMAN, Phys. Rev. (2) **33**, 90, 1929.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES and S. WEBER, Comm. Leiden N^o. 134b.

Physics. — *On the Crystal Structure of Krypton.* By W. H. KEESEM and H. H. MOOV. (Comm. N°. 209b from the physical laboratory at Leiden.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

By the kindness of G. CLAUDE, who in connection with investigations by Prof. MATHIAS put a considerable quantity of krypton at the disposal of the Leiden cryogenic laboratory, we were enabled to investigate the crystal structure of this element.

§ 1. *Purification.* The estimated purity of the gas was 98 %, the impurities consisting of argon, nitrogen and oxygen. To eliminate them, we solidified a small quantity of the gas and pumped a good deal of vapour away, at a temperature slightly higher than the triplepoint of krypton. This temperature was realised in a bath of liquid oxygen boiling under a pressure of 43 cm Hg. The remaining part of the gas was tested spectroscopically and appeared to be very pure.

§ 2. *Method and apparatus.* We followed the method described in Comm. Suppl. N°. 53a. The Dewar flask was cooled with liquid hydrogen boiling under normal pressure. The effective radius of the film was 4.65 cm, the X-ray source a Philips-Bouwers tube.

§ 3. *Films.* We made one exposure with unfiltered Fe radiation and another one with Cu K_α radiation. The usual thickness of the crystallayer (0.3 mm) appeared to be inconvenient for this substance of high density, the continuous blackening of the film caused by scattered radiation being very strong; a thickness of 0.07 mm gave good results.

The lines on both films are broad and diffuse.

For the correction to be applied to the distance of the lines corresponding to one spacing we took $2r$ (where r = radius of the sample).

Results are given in Tables I and II.

The very weak lines 1 and 5 must be false, but we cannot explain them either as Fe K_β lines or as parasitic lines; 2 is parasitic.

From Table III it may be seen that the lines may be interpreted as reflections from the planes of a face-centred cubic lattice with lattice constant 5.59 A.U.

The calculated and observed values agree very well except the line 200 which we did not observe and which should have normal intensity.

TABLE I.

Fe radiation ($\lambda = 1.93$ A.U.). Exposure 3 hours.			
	$1/2$ corrected distance in $1/10$ mm.	θ	Spacings A.U.
[1]	227 ⁵	14° 3'	3.85]
[2]	254 ⁵	15° 40'	3.58]
3	284 ⁵	17° 30'	3.21 ⁵
4	475	29° 16'	1.97 ⁸
[5]	496 ⁵	30° 33'	1.90]
6	568	34° 59'	1.68 ⁶
7	596 ⁵	36° 43'	1.61 ⁷
8	788	48° 33'	1.28 ⁴
9	817	50° 20'	1.25 ⁶
10	933	57° 29'	1.14 ⁶
11	1025 ⁵	63° 13'	1.07 ⁸

TABLE II.

CuK α radiation ($\lambda = 1.54$ A.U.). Exposure $1\frac{1}{2}$ h.			
	$1/2$ corrected distance in $1/10$ mm.	θ	Spacings A.U.
1	234	13° 57'	3.19
2	374	22° 34'	2.00
3	448 ⁵	27° 10'	1.68 ⁵
4	474	28° 44'	1.60 ³
5	627 ⁵	38° 12'	1.24 ⁴
6	751	45° 48'	1.07 ³
7	890 ⁵	54° 24'	0.94 ⁶

The calculated density at $-252.5^\circ = 3.13$, with the value for the atomic weight of 82.9¹). RAMSAY and TRAVERS²) found for the density of liquid krypton at $\pm -146^\circ$ the value 2.15⁵. HERZ³) calculated for the value at -273° : 3.38. For the distance of the centres of neighbouring krypton atoms

¹) WATSON, Journ. Chem. Soc. **97**, 833, 1910.

²) W. RAMSAY and M. W. TRAVERS, Zs. Phys. Chem. **38**, 688, 1901.

³) HERZ, Zs. anorg. Chem. **105**, 171, 1919.

TABLE III.

$h k l$	I spacings observed	spacings calculated	II spacings observed	Intensity observed	Intensity calculated
111	3.21 ⁵	3.23	3.19	v.s.	10.0
200	—	2.79 ⁶	—	—	6.1
220	1.97 ⁸	1.97 ⁸	2.00	s	4.8
311	1.68 ⁶	1.68 ⁸	1.68 ⁵	s	6.2 ⁵
222	1.61 ⁷	1.61 ⁴	1.60 ³	w	1.9
400	—	1.39 ⁹	—	—	1.2
331	1.28 ⁴	1.28 ²	—	w	4.1
420	1.25 ⁶	1.25	1.24 ⁴	m	4.1
422	1.14 ⁶	1.14	—	m	4.7
333 { 511 {	1.07 ⁸	1.077	1.07 ³	s	8
440	—	0.98 ⁸	—	—	2.4
531	—	0.94 ⁵	0.94 ⁶	s	12

we find 3.95 A.U., whereas the value 3.23 was deduced from viscosity measurements for the diameter¹). The ratio = 1.22; the analogous ratios for neon, argon and xenon are 1.35, 1.29 and 1.23 respectively.

We gladly record our thanks to Mr. J. W. L. KÖHLER, phil. nat. cand., for his assistance in this investigation.

¹) Handb. d. Physik **22**, Art. HERZFELD p. 436.

Hydraulics. — *The cause of periodicity generally occurring with rising mixtures of gas and liquid.* By J. VERSLUYS.

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

In a paper of 1928 (1) the author dealt with the factors which interfere with the flow of mixtures of gas and liquid in vertical channels and again in 1929 (2). In these two papers the cause of periodicity or intermittency was already mentioned, while in another paper (3) the causes of this phenomenon were treated regarding hot and gaseous springs.

Periodical flowing often occurs in the case of mixtures of gas and liquid rising in a vertical channel. The phenomenon can be explained if it is accepted that two conditions are possible in the mixture, namely the foam condition and the mist condition.

If there is no stabilizer present in the liquid the foam condition can only exist when the liquid forms a greater portion of the volume than the gas. The mist condition, on the other hand, can only exist when the liquid occupies a smaller part of the volume than the gas. The foam condition occurs when there are gas bubbles in the liquid mass, while in the mist condition drops of liquid are disseminated in a gas-filled space.

For sake of simplicity it has been assumed that the mist condition prevails when 50 % or more of the volume is occupied by gas, while with less than 50 % gas the foam condition will arise. For distilled water and for oils which do not tend to form stable foams this is probably approximately true. If this does not hold good, however, two cases are possible :

1^o. the fields of the two conditions overlap.

2^o. they do not meet.

If the fields of both conditions overlap there is an intermediate field where either of the two conditions can exist, depending on the history of the mixture. Suppose the foam condition prevails first and the gas expands ; in this event the foam will break and the liquid will disperse as soon as the ultimate proportion of gas in the mixture has been obtained. Owing to the overlapping of the two fields the mist condition, which has arisen through the breaking of the foam, will persist. If on the contrary the mixture is under the mist condition first, and it is compressed, the conversion to the foam condition will only take place when the gas volume has so far decreased that the limit of mist condition is reached. Due to the overlapping, the new condition will not be disturbed.

If the fields of mist and foam conditions do not meet, however, —

whatever the history of the mixture may be — there is no sudden conversion if the volume ratio of the two substances gradually changes. Suppose we start with the foam condition and the gas expands ; when the limit of this condition is reached, the foam would break, but there is not yet sufficient gas to allow of the existence of the mist condition throughout the mass. Probably the mixture will dissociate, viz. it will be converted into a mixture of small bodies of foam and of mist. Not until the gas has sufficiently expanded, so as to allow of the mist condition throughout the mass, will the foam entirely disappear.

In the former considerations, however, the tendency of the two substances, gas and liquid, to segregate owing to the great difference of specific gravity has been disregarded. This would only be correct for a very intimate mixture, that is to say with very small bubbles of gas or very fine drops of liquid.

The dispersion of gas in liquid (the foam condition) or of liquid in gas (the mist condition) generally is not such as to make the particles (either the bubbles or the drops) so small that the bubbles would not rise and the drops would not sink at an appreciable rate. This question of the segregation of the two components, gas and liquid, the effect of which is neutralized by the continuous rising of the mixture in a channel, is of vital importance as to the flow conditions in a channel. The result is that the gas always has a greater velocity than the liquid. Gas bubbles will endeavour to rise in the heavier liquid under all circumstances, while drops of liquid, when distributed in a gas will always have a tendency to drop. In the foam condition the difference in velocity is small, while in the mist condition it is large.

It appears from experiments made by J. S. OWENS (6) that gas bubbles rise in oil at a rate of about 20 cm per second. In water the average velocity is approximately 30 cm per second. Investigations made by P. LENARD (4), have demonstrated that the velocity of the fall of drops of water in air can be as follows :

Diameter of the drops in millimetres	Maximum velocity of fall in meters per second	Diameter of the drops in millimeters	Maximum velocity of fall in meters per second
0.01	0.0032	1.5	5.7
0.02	0.013	2.0	5.9
0.03	0.029	2.5	6.4
0.05	0.080	3.0	6.9
0.1	0.32	3.5	7.4
0.2	1.3	4.0	7.7
0.3	2.7	4.5	8.0
0.4	3.2	5.0	8.0
0.5	3.5	5.5	8.0
1.0	4.4		

Rising air should have the following velocities in order to entrain drops of water :

Diameter of the drops in millimetres	Velocity of the rising air in metres per second
1.28	4.80
3.49	7.37
4.50	8.05
5.47	7.98
6.36	7.80

Figures were found by W. SCHMIDT (5), which do not differ to any appreciable extent from those found by LENARD.

A result of the difference in velocity is that the proportion in which gas and liquid are mixed when the mixture rises is different from that in which they flow through. The liquid always moves slower, and each particle of liquid remains longer in a certain part of the traject than does a particle of gas.

This can be conceived as follows : Suppose pedestrians and motor-cars are moving along a road in the same direction at such a rate that one pedestrian and one motor-car pass a certain point each minute, there will always be 10 pedestrians and 1 motor-car in a stretch of 1 kilometre if the former have a speed of 6 and the latter a speed of 60 kilometres per hour. The ratio of the flow is then 1 : 1 and the ratio of the mixture is 10 : 1.

The proportion in which liquid and gas are mixed is, therefore, always more to the advantage of the liquid (the slowest) than that in which the two substances flow through, and a large difference in velocity with one and the same ratio of flow will change the ratio of the mixture more to the advantage of the liquid than a small difference in velocity.

The ratio of mixture depends on both the ratio of flow and on the difference in velocity and also on the absolute velocity. This is a point of great importance : the ratio of mixture determines which condition will occur, namely the foam condition or the mist condition, but each of these conditions has its own difference in velocity and the difference in velocity has a great influence on the ratio of mixture. As will be seen below, the consequence of this is that with a certain velocity of rise of the mixture and with certain ratios of flow, neither the foam condition nor the mist condition is actually possible.

If a mixture of gas and liquid rises in a vertical channel the pressure then decreases and the gas expands in consequence. As a result of this the ratio of the flow and also the ratio of the mixture vary with height. But the velocity of the mixture also becomes greater. The decrease in pressure has also, therefore, an indirect influence on the ratio of the mixture in consequence of the volume of the gas becoming greater when there is a

decrease in pressure, so that the velocity increases. This second, indirect, influence is not as great as the first.

When the mixture of gas and liquid rises in a channel with a uniform cross section the ratio of the mixture will change more and more to the advantage of the gas. It is, therefore, quite conceivable that at the bottom of such a channel the ratio of the mixture is such that the foam condition should exist, while at a certain height, in consequence of the decrease in pressure, there would be too much gas present in proportion to the liquid, so that the foam condition would have to give way to a mist condition.

Should this occur, however, then a much greater difference in velocity would suddenly arise at the height in question and in consequence of this the ratio of the mixture would again change to the advantage of the liquid, so that there would be too much liquid present in the mixture for the mist condition. The mist condition cannot, therefore, arise immediately. This is only possible higher up after the pressure has decreased still more and the ratio of the flow, the absolute velocity and also the ratio of the mixture have changed much more to the advantage of the gas. There will, therefore, be a zone where neither the foam condition nor the mist condition is possible. Should the foam condition arise for a moment in this zone then the accompanying small difference in velocity would cause too much gas to be present in the mixture and the mist condition would have to arise. Similarly, if the mist condition then arose for a moment the liquid would again predominate in the mixture in consequence of the large difference in velocity, and the foam condition would again arise, which, however, as has been described, would have to give way again to the mist condition. There is a vicious circle here.

The result will be that a part of the gas will rise with as much liquid as it can entrain in the mist condition. The remaining liquid will keep as much gas confined as it is possible for it to contain in the foam condition. At first, therefore, larger foam bodies will be entrained in the mist. These will, however, have a tendency partly to remain behind, that is to say to rise slower, and yet at the same time to give off continually more mist. Differentiation, therefore, takes place and in consequence there is periodical flowing. This differentiation more or less conforms with the differentiation described heretofore, which may be caused without difference of velocity in case the fields of foam and mist conditions do not meet.

The larger bodies of foam entrained by the gas, or the mist, when segregation takes place, will have a greater difference of velocity with the surrounding gas than the small drops in mist condition. In many cases even the difference of velocity would be greater than the velocity of the gas and the larger bodies would not be lifted. In this event they are thrown up from time to time and this can cause real intermittence.

The question of the intermediate condition between the foam condition and the mist condition, due to difference in velocity, can be summarized as follows. — The great difference in velocity existing in the mist condition

causes a lower ratio of gas to liquid. In consequence of this, if the ratio of the flow of gas and liquid is not very high, the ratio of mixture will arise at which the foam condition must result. As soon, however, as this arises the difference in velocity becomes small and the ratio of mixture of gas to liquid becomes high again, so that the foam condition becomes at once impossible.

According as the absolute velocity is greater, the influence of the difference in velocity on the ratio of the mixture is smaller. As the difference in velocity always transposes the ratio of the mixture towards that of the foam condition, a great velocity of rise, which itself is promoted by a small cross section, will in general have a tendency to make the ratio of the mixture favourable for the mist condition.

With certain quantities of gas and liquid flowing through per unit of time, two critical cross sections exist, for the foam condition is only possible up to a certain maximum velocity, thus to a certain minimum diameter. The foam condition only exists, therefore, when the cross sections are larger than the larger of the two critical ones, and the mist condition only when the cross section is smaller than the smaller critical one.

It must, however, be borne in mind that the mist condition is not possible with every ratio of flow. This condition is not tenable when more liquid flows through than gas. The difference in velocity can never make the ratio of mixture more favourable to the gas than the ratio of flow. The foam condition can take place theoretically with every ratio of flow if the cross section is large enough. An extreme case would be when the quantity of liquid rising is 0.

Every channel and every pipe in which a mixture of gas and liquid rises will show a certain periodicity in flow when in one part the cross section lies between the two critical ones for the ratio of flow prevailing there (which, as said, depends i.a. on the pressure).

Mathematically the principle can be deduced simply as follows:

As has already been said, no matter which condition prevails, the foam condition or the mist condition, there is a difference in velocity between gas and liquid, which will be represented by b .

If the velocity of the gas is u , then that of the liquid is $u-b$. If per unit of volume of liquid at the prevailing pressure n volume units of gas flow through at a pressure prevailing in a certain cross section, then in that cross section, for each unit of volume flowing through per unit of time, a surface of :

$\frac{1}{u-b}$ is occupied by liquid (1)

If the cross section per unit of volume liquid flowing through per unit of time is S , then

$$S = \frac{n}{u} + \frac{1}{u-b} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

It follows from (1) and (2) that although gas and liquid flow through in the ratio n they are mixed in the cross section in the ratio :

$$\varphi = \frac{n}{u} : \frac{1}{u-b} = \frac{n(u-b)}{u} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

As always is: $\frac{u-b}{u} < 1$, consequently must be:

$$\varphi < n, \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

that is to say that the ratio of the mixture is higher than the ratio of the flow.

If then, the velocity is taken from (3) and (5), S may then be expressed as follows :

$$S = \frac{(n-\varphi)(\varphi+1)}{\varphi b} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

It is known from observations that in the foam condition $b = 20$ to 30 cm, and in the mist condition 600 to 800 cm per second.

In order to be on the safe side (that is to say not to take the limits of the intermittency too narrow) it is taken here that :

$$\begin{aligned} \text{for the foam condition } b = 20, \quad & \} \\ \text{for the mist condition } b = 1000, \quad & \} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

both in centimeters per second.

If the foam condition exists and the volume of the bubbles increases in proportion to that of the liquid, it may then be assumed that if there is no stabilizer present (in water this may be soap, for instance) the bubbles will touch one another and unite when the gas volume is as large approximately as the liquid volume. This means that the liquid disperses in drops.

In the same way, when the mist condition exists, the drops will touch one another and have a tendency to unite when their total volume becomes as large as that of the gas. A continuous liquid mass then forms which contains gas bubbles. Although it is not quite correct to do so, it will, as it has been stated heretofore for sake of simplicity, be taken that $\varphi = 1$ is the limit of the possibility of the existence of either the mist condition or the foam condition. If $\varphi > 1$, the mist condition then prevails, while if $\varphi < 1$, the foam condition prevails. This applies to water and to many grades of oil. It might be thought that φ may be greater for some kinds of oil. Provisionally, however, φ is taken as equal to 1.

Further the fact that the difference b becomes smaller both in the foam condition and in the mist condition if the volumes of gas and liquid in the mixture become approximately equally large, will be left out of consideration.

By taking $\varphi = 1$ in (6) the value of S is obtained for the transition state from foam to mist :

$$S_l = 2 \frac{n-1}{b} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

When the transition state is reached from the foam condition then $b = 20$ and

$$S_{lf} = \frac{n-1}{10} \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

and when reached from the mist condition, then $b = 1000$ and

$$S_{lm} = \frac{n-1}{500} \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

As was already concluded by reasoning, there are, therefore, two critical cross sections, which are expressed per unit of volume of liquid for a certain ratio of flow n by (10) and (11).

It follows from (10) and (11) that:

$$S_{lf} = 50 S_{lm} \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

In order to make the mist condition at once possible, when rising takes place, where the foam condition is no longer possible, the cross section of a channel would, therefore, have to be 50 times as small and in case of a circular cross section, the diameter $\sqrt{50}$, or about 7 times as small.

For a great number of oil wells which practically produce a mixture of gas and oil it appeared that they flowed regularly when the diameter of the flow pipe as to the volumes of gas and oil could be computed to be outside the two critical ones, as indicated in this paper, throughout the height of the well. If it appeared from a calculation that in a portion of the well, the cross section was lying between the critical ones, for the volumes of liquid and gas flowing through, some periodicity generally could be observed, in many cases real surging or intermittence took place.

It is quite probable that various phenomena of volcanic eruptions can also be explained in this way. The difference of velocity in the foam condition may practically be 0 with volcanos, while instead of drops of liquid and a mist condition, often larger blocks (in many cases of solid foam) are entrained by the gases, which would mean a greater difference in velocity.

LITERATURE.

1. J. VERSLUYS: "De werking van de gaslift", De Ingenieur 1928, pp. M. 65—70.
2. _____: "Mathematical development of the theory of flowing oil wells", Technical Publication N°. 213, New York 1929.
3. _____: "How can intermittence of springs be explained", Proc. Royal Academy of Sciences in Amsterdam, 32, pp. 88—93, 1929.
4. P. LENARD: "Ueber Regen", Meteorologische Zeitschrift, Vol. 21, pp. 249—262, 1904.
5. W. SCHMIDT: "Eine unmittelbare Bestimmung der Fallgeschwindigkeit von Regentropfen", Meteorologische Zeitschrift, Vol. 26, pp. 183—184, 1909.
6. J. S. OWENS: "Experiments on air lift pumping", Engineering 112, Sept. 23rd 1921, pp. 458—461.

Chemistry. — The Exact Measurement of the Specific Heats of Solid Substances at High Temperatures. III. The Specific Heats of Palladium and of Tungsten. By F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM.

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

§ 1. In the following paper we publish the results of a study of the variation of the specific heat of *palladium* with temperature between 0° and 1570° C. and a redetermination of the specific heat of *tungsten* up to 1600° C. Moreover, a review of some improvements of the apparatus used and of the method of measurement¹⁾ is given here, which have proved to make it possible to determine the quantities studied here with a still higher degree of exactness and certainty than before. Indeed, in the case of *palladium* and *tungsten* we were now able to obtain results which appeared to be reproducible, even at the highest temperatures attainable, within only some tenths of a percent; the data obtained with the first metal are, moreover, very interesting from the theoretical point of view, as they clearly show that the dependence of the specific heat on temperature may, at high temperatures, occasionally be of a quite unexpected kind.

As a consequence of the improvements of the calorimeter, its heat-capacity had to be determined anew. During these experiments it appeared necessary to control the cooling-curve of the instrument also after a considerable lapse of time, because in the measurement of the heat-capacity of the calorimeter by means of a platinum-vessel filled with water of a certain temperature, it appeared that only after some two or three hours since the moment the vessel was dropped into the calorimeter, thermal equilibrium was established. Under these precautions the capacity in a series of well agreeing measurements was determined at 1441.7 ± 3.0 calories. This means that the addition of 1 calory to the calorimeter increases the E. M. F. of the whole set of thermocouples used with 1.02393 Mikro-volts. This number was used as a standard in all further determinations. The cooling-constant k of the instrument appeared to be: 0.000482 Mikro-volts pro minute and is much smaller than before. It may be remarked here that MAGNUS and HOLZMANN²⁾, independently of us, in replacing the layer of felt between the metallic block and the wall of the DEWAR-vessel by a metallic layer (see below), also found a decrease of the cooling-constant k .

¹⁾ F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM, These Proceedings 30, (1927), 905, 1069: Recueil Trav. d. Chlm. Pays-Bas, 47, (1928), 513—557.

²⁾ A. MAGNUS and H. HOLZMANN, Ann. der Physik, (5), 3, (1929), 591.

of the instrument. This fact, stated in both cases, is the more remarkable, as rather the opposite behaviour would be expected.

§ 2. As to the changes made in the experimental device, we were compelled to replace the old DEWAR-vessel by a new, somewhat differently shaped one; but this change was of no real importance.

Of much more significance was the change brought about in the way of contact between the walls of this DEWAR-vessel *H* (Fig. 1) and the metallic block *A* of the calorimeter: as well the thin layer of felt formerly used between the walls of the glass-vessel and the metallic block, as also the cottonwool under the bottom of the DEWAR-vessel were both removed, according to a suggestion made by WHITE. Instead of these, the aluminium-

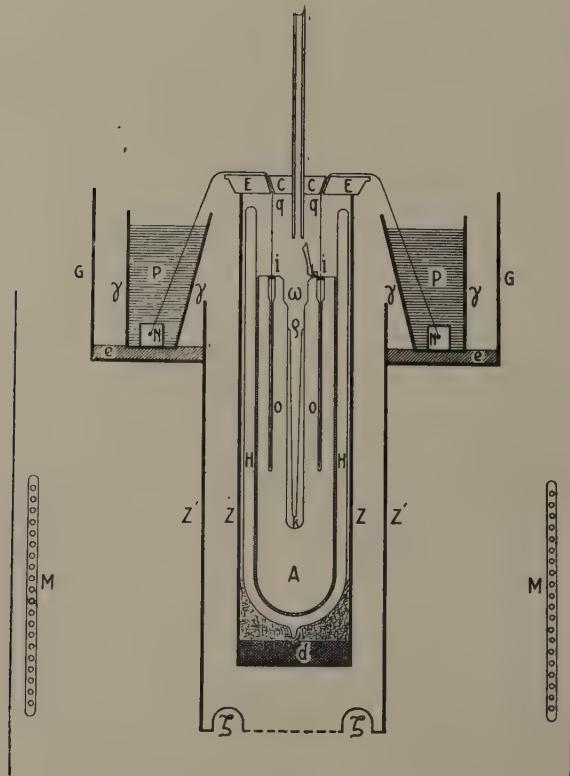


Fig. 1.

block was on its outside completely covered with a thin mantle of brass, into which the metallic block tightly fitted. The space under the vacuum-vessel was filled with piled-up strips of aluminiumfoil. A broad strip of this metal was repeatedly folded and piled up in such a way that a flat but elastic

layer was formed which then was placed at the inside of the glass-walls. About six of such elongated, metallic cushions were in this way placed between the block and the inner wall of the DEWAR-vessel. The block *A* was now gradually pushed into the vessel, a thin elastic layer of metal thus being inserted between *A* and the walls of the DEWAR-vessel, producing an excellent metallic surface of contact between both, without there being any danger of breaking the glass. The cooling-constant *k* of the calorimeter appeared in this way to be appreciably lowered.

In the second place the contact of the junctions of the 36 thermocouples and the metallic block, as well as their insulation was now brought about in another and much more satisfactory way: as well the use of the thin porcelain protecting capillaries as that of the connections by means of WOOD's alloy were abandoned. Instead of this, the borings in the aluminium-block were filled with molten *tin*, canals of 1 mm diameter being spared¹⁾ along their axis, their upper ends being somewhat enlarged in diameter and funnel-shaped. Now the wires of the thermocouples were coated over their whole length with an insulating layer of a rubber seal paint²⁾, with the exception of the junctions, which, over a length of about 1 cm, were dipped into molten sealing wax, which, after solidification, forms a perfectly insulating protection for them. It can easily be brought about, that the functions with their coating fit exactly into the narrow canals, and they can in this way be inserted unto their bottoms without much difficulty. The wider parts of the canals are then filled with small plugs of cottonwool and finally a thin layer *i* (Fig. 1) of the seal paint is applied to them as a cover.

The other junctions of the thermocouples were, in just the same way, fixed into the borings of the copper ring *N*, which, immersed in molten and again solidified paraffine *P*, lies within the conical reservoir γ .

The zinc-cylinder *Z* with its lead-layer *d* at the bottom of it, is over its whole length surrounded by a second, wider zinc-mantle *Z'*. To this second zinc-cylinder *Z'* a wider copper-mantle *G* is soldered, the bottom of which is covered by three thick strips of ebonite *e* provided with incisions, into which the conical vessel γ is immovably fixed. The second zinc-cylinder *Z'* has, at its lower edge, a number of holes ζ , through which the water can flow in. The advantage of this protecting arrangement is that even on intensive

¹⁾ This can be done by placing steel needles, — the surface of which is beforehand, coated with a thin layer of a celluloid varnish or moistened with an oil, — into the molten metal; after solidification of the latter these needles then can easily be removed.

²⁾ This seal paint contains rubber and is extraordinarily well suited for this purpose. We used an almost colourless Acid Seal Paint (Nº. 1009 or 1022) from the *British Goodrich Rubber Company Ltd.* (50, Pall Mall, London S.W.); the solution may be diluted with terpine, oil, benzine, ethylalcohol, etc. This seal paint is, according to our experience, one of the best insulators and admirably adapted for coating metallic surfaces with it. The firm mentioned has, in a very courteous way, helped us in obtaining this excellent material, which, even after prolonged moistening, does not lose its insulating properties.

stirring of the surrounding water-bath, the water in the space between Z and Z' remains practically in rest, so that a much more intensive stirring of the water can now take place. Moreover, the heating-spirals M in their flat boxes and the cooling spiral tube can now be much farther removed from the central part of the apparatus, as the more intensive stirring kept the homogeneous distribution of temperature in the water-bath appreciably more constant than before. The cooling spiral now could even be placed quite outside the inner cylinder, near to the walls of the surrounding heat-insulating box.

Finally the connections of the thermocouples with the measuring-apparatus were considerably shortened, which made their perfect insulation less difficult. Also the relays of the thermostat were provided with a frequently bent ribbon of thick copper, so that the heat developed in them by the heating-current could rapidly be drawn off by air-cooling. This proved to insure the continuous functioning of the relays and to improve it very considerably.

§ 3. Also in the electrical furnace some improvements were made, which appeared important in insuring the constancy of the temperature of the heated samples and in ascertaining the accurate measurement of their temperature.

In the case of oxydizable metals as *beryllium, molybdenum, tungsten, zirconium*, etc., it is necessary to include the metal to be studied within a perfect *vacuum*. For this purpose, on our indications, the firm of HERAEUS

has in a very excellent way, solved this practical problem according to the following method.

A crucible K of iridiumfree platinum of the form and size of Fig. 2 can be closed by means of a thick cover D , provided with a conical brim, which exactly fits into the crucible, so that r is double walled and soldered at the top in the oxygen-hydrogen-flame. The shape of the crucible K is such, that it fits exactly within the conical opening k of the calorimeter.

In the cover D , besides the tube b for the insertion of the thermocouple, a long narrow platinum capillary c is fixed, which can be brought in connection with a vacuum-pump.

The crucible K is now filled with an exactly known weight of the globules of the metal to be examined, as indicated in the figure. Then the whole crucible with its contents is, up to some height above the metallic spheres, put into ice-water or a refrigerant mixture, the cover D is fixed into the crucible and the vacuum-pump set in action.

During this time, the cover is in the oxygen-hydrogen-flame soldered at

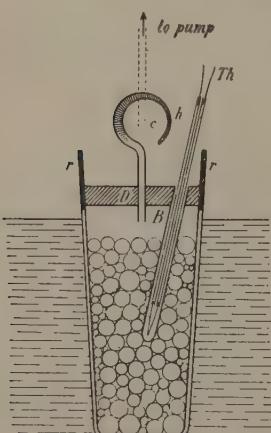


Fig. 2.

r to the walls of the crucible ; then, the pump always remaining in action, the capillary *c* is, over some distance closed by melting the platinum and, after the crucible thus being completely closed, the tube *b* is brought into the shape of a hook *h*. If the walls of the crucible and of the cover are taken sufficiently thick, these crucibles are so completely gas-tight that, if filled with an oxydizable metal, even on heating them in the furnace at 1500° C. or 1600° C. during many hours, no increase of weight was observed. Of course, after a series of measurements was finished, the crucibles were opened and their contents carefully examined and weighed in all cases, so as to check the lack of oxydation of the enclosed metal. Thus, for instance, in the case of *tungsten*, no change of the contents of the crucible could be stated, even after a prolonged heating of it at 1600° C.

The platinum crucible containing the substance to be investigated is fixed to the platinum wire of the suspension-device, formerly described, by means of a small ringlet of MARQUARDT-mass ; for the specific heat of this ringlet the necessary correction, — which is only very small, — must in all cases be applied. The crucible itself partially hangs with its lower end within the MARQUARDT-tube leading to the calorimeter. It was found that an undeniable improvement in the temperature-measurement was obtained by covering the top of this MARQUARDT-tube over some six cm of its height with a cylinder of platinum-foil, which, by connecting it to the earth, is kept on zero potential. In this way any disturbance of the galvanometer-readings was avoided beforehand, as no ions could any more arrive at the thermocouple placed within the crucible.

In the course of these experiments, especially at temperatures above 1200° C., it once more appeared strictly necessary to keep the heated substance in the electric furnace during at least one or an half hour at the constant temperature of observation, before it was dropped into the calorimeter.

As an illustration of the necessity of keeping the heated substance at the constant temperature for a longer time before dropping it into the calorimeter, the following data may be mentioned.

In keeping the crucible containing 22.865 grammes of palladium at 1391°.6 C. during ten minutes, the total amount of heat delivered appeared to be : $Q_0 = 93.741$ cal. ; if kept at 1391°.1 C. for an hour, Q_0 was 93.911 cal., which value did not change any more on prolonged heating.

On the other hand, the high degree of reproducibility may be seen from the following data : if the crucible is heated at 1537°.3 C. during an hour, Q_0 is found to be : 103.958 cal. ; while if kept at 1537°.9 C. during an hour, Q_0 in another experiment was determined at : 104.057 cal. The deviation in both cases, after sufficiently prolonged heating at a constant temperature is, therefore, no more than 0.09 % !

Also the thermocouples must repeatedly be brought into hydrofluoric acid after two or three measurements at these high temperatures, so as to remove any trace of condensation upon them, which unavoidably will cause

their infection and a loss of their calibration. In this connection it can be remarked that a rigorous test of an occasional infection of the thermocouple consists in the effect produced by reversing the heating current of the furnace. As soon as an infection has occurred, a reversion of the heating current causes a jumping motion of the galvanometer-coil and a difference of the E. M. F. of the thermocouple in both cases is immediately observed. If no infection is present, however, the indication of the thermocouple does not change at all, when the heating current is suddenly reversed. Only with all these precautions the measurements can be trusted and then reproducible results can be obtained within some tenths of a percent.

§ 4. Finally the values of the specific heats at lower temperatures, the knowledge of which is necessary to reduce the measurements to 0° C. instead of 20° C. can, besides by the method previously described, also be obtained by means of another kind of supplementary calorimetric method.

The introduction of such another method was strictly necessary, as it appeared that the older method was not sufficiently accurate, as soon as the quantity of the substance investigated was only small. We are occupied now in developing a much more accurate method of measuring c_p at these lower temperatures.

Its principle is, that a known quantity of paraffine-oil contained in two small and perfectly isolated vessels, is heated by an accurately measured electric current flowing through small spirals of manganin-wire immersed into the liquid. Then a known weight of the metal is introduced into the one vessel and the difference in temperature generated by the same current in both vessels is accurately determined. From these data the *true* specific heat of the introduced metal can immediately be found. The instrument in its final form will be described in full later on.

We also intend to determine the heat-capacity of the calorimeter itself by means of an electrical method, so as to get rid of the uncertainty in the value of the mean calory and to be able to express the value of the heat-capacity directly in Joules. The results of all our measurements will then be recalculated in Joules later on.

§ 5. Specific Heat of Palladium.

The metal was, in a perfectly pure state, in a most courteous way put at our disposal by the firm of W. C. HERAEUS in Hanau, to which we here once more wish to express our indebtedness. As the powdered metal appeared unsuited to our purpose, the metal was brought into the form of small globules, with which the crucible was filled up. All measurements were as much as possible executed at or in the immediate neighbourhood of those temperatures, at which the thermocouples were calibrated. In this way any uncertainty of interpolation of the temperatures of observation was eliminated as much as possible.

The dates found for palladium are collected in the following table.

TABLE I. The Specific Heats of Palladium between 0° and 1525° C.

Temperature t of calorimeter in °C.	Final temperature t' of calorimeter	Increase of temperature t' of calorimeter	Weight of the Palladium-Platinum used	$\frac{c_p \cdot m_p +}{c_p d \cdot m_p d}$	Mean specific heat c_p of Palladium between t and t' in °C.	Total amount of heat delivered between t and t' in calories	Total amount of heat Q delivered between t and t' in calories	Total amount of heat Q_0 as calculated by 1 Gr. betw. t and 0° C. in cal.	True specific heat c_p of Palladium at t_0
335.2	20.62	0.46998	22.865	21.967	2.0499	0.058180	1.1480	18.299	19.448
418.8	20.63	0.60374	22.865	21.969	2.0791	0.059147	1.1491	23.552	24.701
631.7	21.22	0.95348	22.865	21.967	2.1439	0.061380	1.1820	37.476	38.706
801.4	21.46	1.2475	22.865	21.969	2.1955	0.063130	1.1953	49.238	50.433
995.0	21.72	1.5897	22.865	21.976	2.2433	0.064630	1.2149	62.890	64.105
1202.2	21.98	1.9705	22.865	21.976	2.2941	0.066170	1.2243	78.092	79.316
1391.1	22.81	2.3578	22.865	21.971	2.3677	0.067673	1.271	92.640	93.911
1444.6	22.27	2.4554	22.865	21.968	2.3741	0.068075	1.240	96.825	98.065
1500.5	22.68	2.5698	22.865	21.978	2.3904	0.068532	1.263	101.274	102.537
1520	23.11	2.6047	22.865	21.972	2.3922	0.068553	1.318	102.612	103.930
1530.2	22.67	2.6151	22.865	21.975	2.3845	0.068138	1.263	102.724	103.987
1537.3	22.77	2.6210	22.865	21.968	2.3791	0.067843	1.268	102.690	103.958

$Q_0 = 0.053769 \cdot t + 0.00001355025 \cdot t^2 - 0.0000000264406 \cdot t^3$. The true specific heat c_p can, up to 1525° C. be calculated from the formula:

$$c_p = 0.053769 + 0.0000271005 \cdot t - 0.00000000793218 \cdot t^2,$$

The correction for the MARQUARDT-rings was 0.0258, resp. 0.0214 in the different experiments and is always taken into account.

For these values see the text

Between 0° C. and the meltingpoint ($1549^\circ.2$ C.) no allotropic transformations occur¹⁾; but notwithstanding this, there is a real maximum in the curve for c_p in function of the temperature, which maximum ($c_p = 0.07664$) is situated at about 1520° C.

The points within the interval between 1520° and the meltingpoint were repeatedly determined with the greatest accuracy, and also the points at $1550^\circ.7$ C. and at $1559^\circ.9$ C., where the whole metal was completely molten. The data obtained are:

Temper- ature	Final temp. of Calorimeter	Δt	Weight of Platinum	Q (in cal.) between t and 20° C.	Q_0 (in cal.) between t and 0° C.	Q'_0 (in cal.) (from formula)
$1530^\circ.3$	22.67	2.6151	21.975	102.724	103.987	104.54
1537.3	22.77	2.6210	21.968	102.690	103.958	105.09
1550.7	23.35	2.7814	21.956	111.93	113.23	—
1559.9	23.05	3.0155	21.966	125.577	126.861	—

Between 1520° and 1549° the quantity of heat delivered can fairly well be calculated from the formula:

$$Q'_0 = 0.053769 \cdot t + 0.00001355 \cdot t^2 - 0.000\ 000\ 00\ 26441 \cdot t^3 - \\ - 0.000\ 000\ 000\ 000\ 1843 \cdot t^4,$$

and the true specific heat from:

$$c_p = 0.053769 + 0.000\ 0271 \cdot t - 0.000\ 000\ 00\ 79323 \cdot t^2 - \\ - 0.000\ 000\ 000\ 000\ 7372 \cdot t^3.$$

The mean specific heat at these temperatures and the true specific heat at 1530° and 1537° are:

$$\text{at } 1530^\circ.3 \text{ C. . . } \bar{c}_p = 0.068136 \\ \text{at } 1537^\circ.3 \text{ C. . . } \bar{c}_p = 0.067805,$$

while the apparent specific heat, because of the heat of fusion involved, is at $1550^\circ.7$ (not all the metal yet molten): 0.07328 and at 1560° : 0.08171 . From this the heat of fusion of palladium at the meltingpoint evidently must be estimated at about 20 calories pro grammie. Then the crucible collapsed, so that no further experiments could be made. The true specific heats at $1530^\circ.3$ and at $1537^\circ.3$ were:

$$\text{at } 1530^\circ.3 \text{ C. . . } c_p = 0.07641 \\ \text{at } 1537^\circ.3 \text{ C. . . } c_p = 0.07640,$$

¹⁾ See the work of A. L. DAY and R. B. SOSMAN, Carnegie-Public., N^o. 157, (1911). 94, 107; about the structure of palladium: T. BARTH and G. LUNDE, Zeits. f. phys. Chemie 117, (1925), 478.

so that the maximum of c_p is situated at about 1520 C., where c_p has the value : 0.07664. The results are represented in the graph Fig. 3.

That this effect is a *real* one, is perfectly sure : we redetermined several of the points of the curve in repeated experiments and every time found the same numbers within 0.1 to 0.3 % of the values, the calorimeter being in a quite excellent condition during these experiments.

§ 6. For an approximative calculation of the minimum values of c_v , we again made use of the general formula :

$$c_p - c_v = \frac{0.02345 \cdot (3a)^2 \cdot T}{\pi \cdot d},$$

although the necessary values in literature are only scanty. The linear

TABLE II. True Specific and Atomic Heats of Palladium between 0° and 1550° C.

Temperature	c_p	c_v	Atomic Heat C_p	Atomic Heat C_v
0° C.	0.05377	0.05250	5.737	5.602
100	0.05640	0.05470	6.018	5.836
200	0.05887	0.05671	6.281	6.051
300	0.06118	0.05857	6.528	6.249
400	0.06334	0.06027	6.758	6.430
500	0.06534	0.06180	6.971	6.594
600	0.06717	0.06317	7.167	6.740
700	0.06885	0.06437	7.346	6.868
800	0.07037	0.06542	7.509	6.980
900	0.07173	0.06628	7.654	7.072
1000	0.07294	0.06698	7.782	7.146
1100	0.07398	0.06749	7.894	7.196
1200	0.07487	0.06784	7.988	7.232
1300	0.07559	0.06799	8.066	7.251 M.
1400	0.07616	0.06799	8.126	7.249
1500	0.07657	0.06778	8.170	7.232
1520	0.07664	0.06771	8.177	7.225
1530	0.07641	0.06742	8.153	7.194
1537	0.07640	0.06736	8.152	7.081
1550 (extr.)	0.07639	0.06727	8.151	7.071

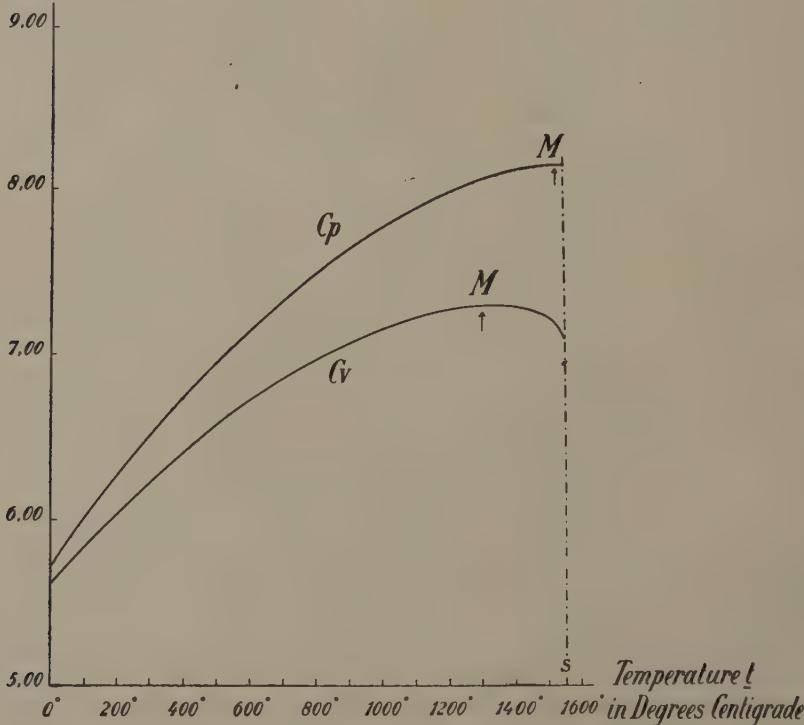
thermal dilatation of *palladium* was, up to 1000° C., determined by HOLBORN and DAY¹), and can be expressed by the equation :

$$l_t = l_0 (1 + 0.00001167 \cdot t + 0.000 000 002187 \cdot t^2).$$

The compressibility of the metal was measured by RICHARDS and by BRIDGMAN²); the values of the latter, for drawn wire, are in perfect agreement with RICHARDS' results for *palladium* with a density of 12.14. At 30° C. BRIDGMAN finds for $\alpha \cdot 10^6$ the value: $(0.528 - 2.1 \cdot 10^{-6} p)$, and at 75° C. : $\alpha \cdot 10^6 = (0.531 - 2.1 \cdot 10^{-6} p)$. By supposing a linear dependency of α on t , — which at higher temperatures certainly yields too high values for it, — the approximative values for C_p , and also those for the atomic heats C_p and C_v , are calculated and summarized in the table II.

In figure 3 the values for C_p and C_v are graphically represented. From

*Atomic Heat
in Calories*



Atomic Heats Cp and Cv of Palladium between 0° and 1600° C.

Fig. 3.

¹⁾ L. HOLBORN and A. L. DAY, Ann. der Physik, (4), 2, (1900), 505.

²⁾ T. W. RICHARDS, Journ. Amer. Chem. Soc., 37, (1915), 1643; P. W. BRIDGMAN, Proceed. Amer. Acad. 58, (1923), 186.

these data it becomes clear, that the value of $3R$ calories for C_v is already surpassed at 148° C.; then it increases, till a maximum of 7.251 calories at about 1320° C. is reached and at higher temperatures it decreases again to a value of about 7.07 calories at the meltingpoint ($1549^\circ.2$ C.), where C_v has, therefore, the same value as it reached at 900° C. There is no theory¹⁾ which can account for this behaviour, which was here stated, beyond any doubt, for the first time as far as we know.

§ 7. The Specific Heat of Tungsten.

In the second place we have redetermined the specific heats of pure tungsten. In our former experiments²⁾ we were obliged to apply a rather uncertain and hazardous correction above 800° C., because of the oxydation of the metal setting in at higher temperatures into a mixture of different oxides difficult to define. As the results of these measurements did not agree with those of ZWIKKER³⁾ obtained after a totally different method, we had already long planned to redetermine the data under consideration by using an evacuated vessel of platinum of the kind described in the above. Such tentatives were already unsuccessfully made in 1917 by WEISS, PICCARD and CARRARD⁴⁾ in their experiments with cobaltum, iron, etc. In the meantime a paper of MAGNUS and HOLZMANN⁵⁾ was published in which they described experiments of the same kind, repeating the previous, erroneous measurements with tungsten of MAGNUS and DANZ. They used a crucible of platinum-iridium, in which the metal was included, but which still contained some air.

The following measurements were made with 32.52 grammes of purest tungsten in the form of a bar, included within an evacuated crucible of pure platinum. Even at the highest temperatures this crucible appeared to be perfectly gas-tight, so that in this way the measurements could be extended as far as 1604° C. The data obtained are collected in Table III. At 1600° C. a difficulty arose because of the appreciable thermic dilatation of the crucible; it is, therefore, advisable to take the walls sufficiently thick, so as to be able to reshape the vessel without danger of rupture, before the experiments at these highest temperatures are started. Only in this way one can allow the crucible freely to pass the opening of the calorimeter after heating it above 1600° C. In these experiments the desirability was once more proved of choosing the temperatures of observation as near as possible

¹⁾ In the recent theory of F. BLOCH, Zeits. f. Physik **52**, (1928), 572, there is neither place for this maximum of C_v , as according to the views developed in this paper there can only be such a maximum at a very low or an extremely high temperature.

²⁾ F. M. JAEGER and E. ROSENBOHM, Recueil d. Trav. chim. Pays-Bas, **47**, (1928), 546.

³⁾ C. ZWIKKER, Zeits. f. Phys., **52**, (1928), 668.

⁴⁾ P. WEISS, A. PICCARD and A. CARRARD, Archiv. d. Sc. exact. et naturelles Genève, **41**, 122, (1917), 378.

⁵⁾ A. MAGNUS and H. HOLZMANN, Ann. der Physik, (5), **3**, (1929), 585; A. MAGNUS and H. DANZ, *ibid.*, **81**, (1926), 407.

TABLE III. The Specific Heats of Tungsten between 0° and 1604° C.

Temperature t in °C.	Final temperature t' of calorimeter	Increase of temperature at of calorimeter	Weight of Tungsten used	Weight of Platinum	Correction $m \cdot c_p$ for porcelain ring	Total amount of heat Q_0 delivered between t and t' in calories	Total amount of heat Q_0 as calculated from the formula in calories	True specific heat c_p of Tungsten at t_0
								0° C. $c_p = 0.03199$
327.40	20.50	0.40361	32.5204	22.0806	0.0126	10.078	10.732	—
419.01	20.63	0.53271	32.5204	22.0827	0.0286	13.180	13.841	13.851
420.42	20.79	0.53151	32.5204	22.1316	0.0198	13.182	13.847	13.852
630.00	20.84	0.82914	32.5204	22.0830	0.0330	20.441	21.104	21.105
630.02	20.98	0.82907	32.5204	22.0830	0.0330	20.441	21.112	21.106
800.1	21.48	1.0700	32.5204	22.1224	0.0247	26.439	27.126	—
1000.1	21.56	1.3635	32.5204	22.0857	0.0240	33.679	34.369	34.378
1201.8	21.64	1.6648	32.5204	22.0905	0.0182	41.190	41.882	41.878
1391.3	22.29	1.9659	32.5204	22.1048	0.0236	48.396	49.109	—
1391.8	22.42	1.9656	32.5204	22.1010	0.0235	48.383	49.101	—
1540.3	22.22	2.2236	32.5204	22.1151	0.0425	54.173	54.883	54.881
1604.1	22.44	2.4312	32.5204	22.1156	0.1328	56.670	57.389	57.396

The value of c_p between 20° and 0° C. was 0.0320. The total amount of heat delivered between t' and 0° C. can, with great accuracy, be represented by:

$$Q_0 = 0.031990 \cdot t + 0.02424 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 0.039136 \cdot 10^{-9} \cdot t^3.$$

From this follows: $c_p = \frac{\partial Q_0}{\partial t} = 0.03199 + 0.04848 \cdot 10^{-4} \cdot t - 0.1174 \cdot 10^{-9} \cdot t^2$, and the atomic heat C_p becomes:

$$C_p = 5.8861 + 8.9204 \cdot 10^{-4} \cdot t - 2.16 \cdot 10^{-8} \cdot t^2.$$

to the preliminarily determined fixed points of the thermocouple, so as to reduce the necessary interpolations of the E. M. F. as much as possible. In all cases the crucible in the furnace was maintained at the constant temperature t during an hour, before dropping it into the calorimeter.

A slight change in the weight of the platinum vessel was occasionally observed ; but this change of weight has nothing to do with an introduction of oxygen, but is merely caused by the splashing of minute droplets of molten platinum in the process of melting through the platinum wire by which the crucible is suspended in the furnace¹). The measurements were several times repeated at the same temperatures, but in arbitrary sequence : thus, for instance, between measurements at higher temperatures, such at 419° or 630° C. were occasionally inserted for the purpose of controlling the unaltered condition of thermocouple and calorimeter. The results proved in all cases to be perfectly reproducible ; the values designed in Table III are accurate within some tenths of a percent. Finally we were able to indicate the cause of our previous, inaccurate value of c_p between 0° and 20° C., as the calibration of the thermometer then used in the supplementary calorimeter proved to be erroneous.

The table also contains the formula for Q_0' as calculated from the general equation, as well as those for c_p and C_p in function of t .

As for the differences between MAGNUS' results and ours, the following data about the total amounts of heat delivered by 1 gramm of *tungsten* may give an impression :

Temperature in °C.	Q_0 (MAGNUS)	Q_0 (J. & R.)	Differences Δ
327.4	10.731	10.732	- 0.001
419.72	13.845	13.844	+ 0.001
630.62	21.082	21.112	- 0.030
800.1	27.081	27.126	- 0.045
1000.1	34.304	34.369	- 0.065
1201.8	41.772 (extr.)	41.882	- 0.110
1391.6	48.967 (extr.)	49.105	- 0.138
1540.3	54.881 (extr.)	54.883	- 0.002
1604.1	57.396 (extr.)	57.389	+ 0.007

The agreement is, therefore, excellent and becomes better again, if the

¹⁾ Recently even this was prevented by catching the molten metal in a small porcelain tube, surrounding the thin platinum wire at the spot where the ringlet is placed.

values for Q_0' calculated from our formula are taken into account: then the differences do not surpass ± 0.007 cal., i.e. much less than 0.1 %.

Our curve for c_p in function of t has a slightly steeper slope than that of MAGNUS and HOLZMANN, which perhaps may be due to a difference in the temperature-indication as a consequence of their thermocouple being slightly infected by the presence of iridium in their furnace; at least, experience taught us, that in that case the curve is always lowered. But after all, the agreement between the different series of measurements is so good, that the question about the true values of the specific heats of tungsten at different temperatures can now be considered as definitely settled.

Although also ZWIKKER's results can be said to be in fairly good agreement with ours, it must, however, be remarked, that there is a systematical deviation present between his results and those of MAGNUS and ours: all the values obtained by ZWIKKER are apparently too great in comparison with those found by MAGNUS and by us and they increase much faster with temperature. As in ZWIKKER's experiments no danger of oxydation did occur, these systematical deviations must be caused by the way of experimenting itself, as followed by him. What the flaw may be is hardly to be judged; but the perfect agreement between MAGNUS' results and ours, both obtained by a *direct* method, makes it highly probable that in ZWIKKER's method there is still included an unknown effect or some uncertainty, which needs to be eliminated in future.

§ 8. The calculation of c_v from c_p is also in this case subjected to appreciable uncertainty, as the necessary data available are rather scarce. More especially the dependence, of the compressibility κ on temperature is very insufficiently known. In our former calculations, we have supposed a linear dependence of κ on t ; ZWIKKER, however, makes use of an empirical formula of GEISS¹⁾, according to which a proportionality would exist between κ and a factor: $\left(\frac{T_m}{T_m - T}\right)^{0.263}$, deduced from measurements of two moduli of elasticity E and G of tungsten, in function of the temperature; in this formula T_m is the absolute meltingpoint and T the absolute temperature of observation.

Assuming ZWIKKER's reasoning for the determination of κ to be correct, the most probable values of C_v , as calculated from the thermodynamical equation, are those collected in table IV. The specific weight of tungsten at 15° C. is taken as 19.35.

From these data it appears that the so-called limiting value $3 R$ for C_v is in this case already surpassed at 150° C.; for C_p this occurs already at 110° C.

¹⁾ W. GEISS, Zeits. f. Metallkunde, 15, (1923), 297; 16, (1924), 31.

The values of C_p and C_v for tungsten are graphically represented in Fig. 4. From this graph it becomes clear that the slope of ZWIKKER's curve

TABLE IV. Atomic Heats of Tungsten C_p and C_v between 0° and 1800° C.

Temperature in °C.	C_p	C_v	C_p (MAGNUS)	C_p (ZWIKKER)
0	5.886	5.851	5.894	5.87
100	5.975	5.930	—	—
200	6.063	6.006	—	—
300	6.151	6.081	—	—
400	6.240	6.155	—	—
500	6.326	6.224	—	—
600	6.414	6.293	6.395	6.54
700	6.501	6.360	—	—
800	6.585	6.423	—	—
900	6.672	6.488	—	—
1000	6.757	6.549	—	—
1100	6.841	6.607	—	—
1200	6.926	6.662	6.895 (extr.)	7.20
1300	7.009	6.713	—	—
1400	7.093	6.762	—	—
1500	7.176	6.806	7.145 (extr.)	7.53
1600	7.240	6.822	—	—
1700	7.340	6.876	—	—
1800	7.421	6.897	—	7.87

for C_p is considerably steeper than with us or with MAGNUS, and that the direction of his curve for C_v is about intermediate between MAGNUS' and our curves for C_p . On the other hand, the close vicinity of MAGNUS' curve, as far as it was determined, and ours is also quite evident. Instead of the rather steep increase of ZWIKKER's curve for C_v , we find an unmistakable curvature towards the temperature-axis; the curve, therefore, either approaches asymptotically to 7.0 Calories or more, or, — with respect to the fact that even at 1800° C. we still are no less than 1600° below the meltingpoint of tungsten (3400° C.), and with respect to the phenomena

stated in the case of palladium, — we might in this shape of the curve see an indication, that here too a maximum value of C_v will be passed, before

*Atomic Heat
in Calories.*

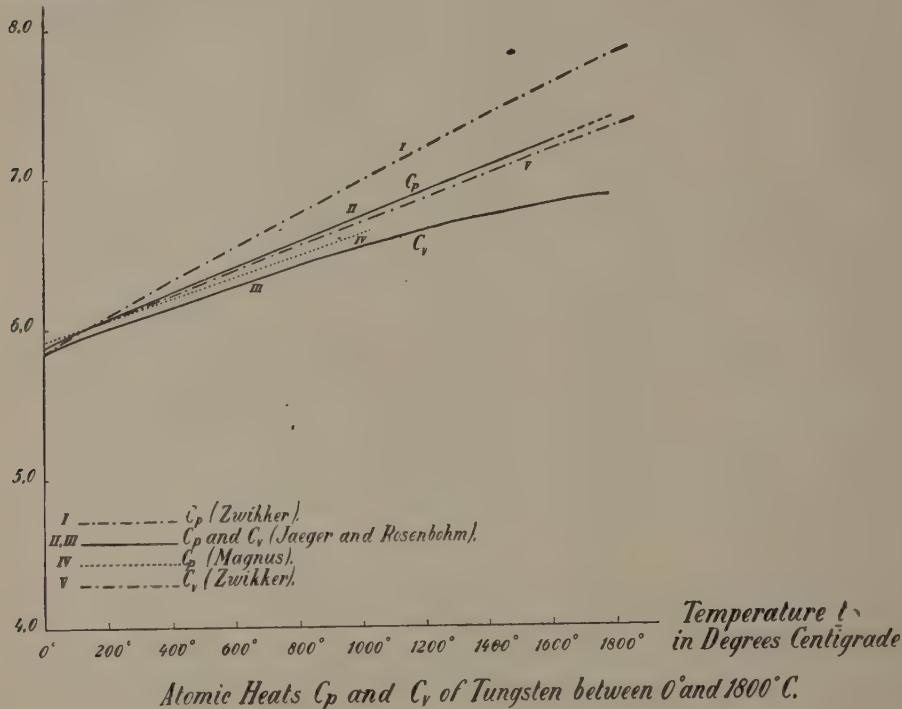


Fig. 4.

the meltingpoint is reached. However, for the time being this remains only a probably supposition.

Groningen, Laboratory for Inorganic and
Physical Chemistry of the University.

Physics. — *Photo-elektrische Intensitätsmessungen im Quecksilber-spektrum.* Von L. S. ORNSTEIN und J. F. CUSTERS. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

1. Einleitung.

Beim Studium der Erscheinungen, welche in einer Gasentladung vor sich gehen, ist es wünschenswert die Bedingungen zu ändern, welche Einfluss auf die Intensität der emittierten Spektrallinien haben, wie z.B. den Druck des Gases, die Stromdichte, die Feldstärke. Es liegt nahe, insbesondere diejenigen Linien zu untersuchen, die vom selben Energieniveau des angeregten Atoms ausgestrahlt werden, weil für solche Linien die Eigenschaften des gemeinsamen Anfangszustandes charakteristisch sind.

Wir stellten uns die Aufgabe, das Verhalten eines der stärksten Multipletts des Quecksilber-Spektrums zu untersuchen, des $2P-2S$ Multipletts. Die Arbeit schliesst sich an derjenigen von ORNSTEIN, BURGER und KAPUSCINSKI¹⁾ an, die bei analogen Anregungsbedingungen das Verhalten des Heliums studierten.

Bis jetzt wurden die Linien des Triplets $2^3P_{0,1,2}-2^3S_1$. (Wellenlängen: 5461, 4358 und 4047 Å), und die Linie $2^1P_1-3^1S_0$ (Wellenlänge 4916 Å) untersucht. Mit der benutzten Apparatur war es noch nicht möglich, die erste Singulett-Linie $2^1P_1-2^1S_0$ (Wellenlänge 10140 Å) der $2^1P_1-m^1S_0$ Serie zu messen, was in nächster Zukunft aber geschehen wird.

Verschiedene Faktoren haben Einfluss auf die Intensität der Spektrallinien. Bei Druckänderung ist zu erwarten, dass Selbstabsorption der Linien eine mehr oder weniger bedeutende Rolle spielen wird. Auch ist es wahrscheinlich, dass infolge der Änderung der mittleren freien Weglänge der Elektronen bestimmte Niveau's stärker oder schwächer angeregt werden, und dass dabei in dieser Weise die Intensitätsverhältnisse sich ändern werden.

Die Intensitäten wurden auf licht-elektrischem Wege bestimmt; dadurch war es möglich ihre Abhängigkeit von den äusseren Umständen relativ schnell zu studieren.

2. Apparatur.

Die Lichtquelle war ein Rohr derselben Konstruktion, wie sie ORNSTEIN, BURGER und KAPUSCINSKI benutzten, nur mit dem Unterschied, dass die

¹⁾ L. S. ORNSTEIN, H. C. BURGER und W. KAPUSCINSKI. *Zs. f. Phys.* **51**, 34, 1928.

untere Seite des Rohres eine Verlängerung hatte, deren Zweck wir näher beschreiben werden. (Siehe Fig. 1.) Die Kapillare hatte eine Länge von 3 cm., während der Diameter 1.5 mm. war.

Das Rohr wurde während zwei Stunden bei 400° C. sorgfältig gepumpt; dann wurde die Oxyd-Glühkathode geglüht, und die aus Nickel angefertigte Anode bis zur Rotglut erhitzt mit Hilfe der sich dicht hinter der Anode befindenden Wolfram-Spirale. Schliesslich wurde ein Tropfen Quecksilber hineindestilliert, und das Rohr abgeschmolzen. Selbst nach Monaten zeigten sich keine fremde Linien.

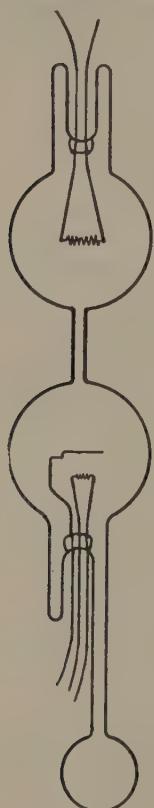


Fig. 1.

Bei der Messung wurde das Rohr in einem elektrisch geheizten Ofen gestellt, der bis 200° C. erwärmt werden konnte: Im Ofen war eine mit Glas bedeckte Oeffnung freigehalten, die das Austreten des Lichtes ermöglichte. Die erwünschte Dampfspannung des Quecksilbers wurde erhalten, indem man den Ofen auf die verlangte Temperatur erwärme. Im Anfang empfanden wir die Schwierigkeit, dass während des Stromdurchgangs der Bogenentladung, infolge der freiwerdenden Joule-Wärme, die Temperatur im Ofen wuchs, und damit die Dampfspannung. Um die Spannung konstant halten zu können, wurde an der unteren Seite des Rohres das Hilfsreservoir geschmolzen, und in einen vom oberen Ofen isolierten zweiten Ofen gestellt.

Ist die Temperatur des oberen Ofens ungefähr 20° C. höher als die des unteren, dann wird der Dampfdruck bestimmt durch die Temperatur des unteren Ofens, auch wenn im Rohr selbst Temperaturschwankungen auftreten. Die Ofen wurden mit Asbest thermisch von einander isoliert. Für den Strom des unteren Ofens

benutzten wir eine konstante Batterie, während der Strom des andern von einer Gleichstrommaschine geliefert wurde.

Der Druck variierte von 0.01 bis 10 mm. Hg, die Stromstärke von 0.2 bis 400 mA., abhängig vom Druck. Die Stromstärke wurde reguliert mittels Philips-Neonwiderstände und eines Ruhstrat-Widerstandes. Wenn das Rohr, dessen Betriebsspannung 440 Volt war, nicht zündete, benutzten wir ein Induktorium. Um längeren Betrieb des Rohrs und starke Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurde bei jeder Messung die Entladung nur während kurzer Zeit durchgeleitet; es wurde kontrolliert, dass auch dann die Messungen gut reproduzierbar waren.

Die Intensitäten wurden licht-elektrisch gemessen. Der vom einfallenden Lichte in einer Kalium-Zelle erregte Elektronenstrom wurde verstärkt, und konnte dann mit einem Moll-Galvanometer gemessen werden. Das Licht, das aus der Kapillare tritt, wurde mittels einer Linse abgebildet auf den

primären Spalt eines Doppelt-Monochromators nach P. H. VAN CITTERT¹). Wir bildeten den letzten Spalt dieses Instrumentes ungefähr gleich gross ab auf die empfindliche Fläche der Photo-Zelle. Der Doppelt-Monochromator, der eine für unseren Zweck genügend grosse Auflösung hat, ist nicht nur sehr lichtstark, hat außerdem kein falsches Licht, was von besonderer Bedeutung ist, wenn man mit einer Photo-Zelle arbeitet.

Die beim Experiment benutzte Zelle war eine im Institut angefertigte Vakuum-Zelle, die einen auf Silber niedergeschlagenen Kalium-Spiegel trug ²⁾). Die in der Zelle fliessenden Ströme zeigten sich den Intensitäten des mit Hilfe fotografischer Abschwächer geschwächten monochromatischen Lichtes proportional.

Wir beschreiben nun die elektrische Schaltung des Verstärkers, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist.

Der in der Zelle Z fliessende Strom wird geleitet durch einen hohen

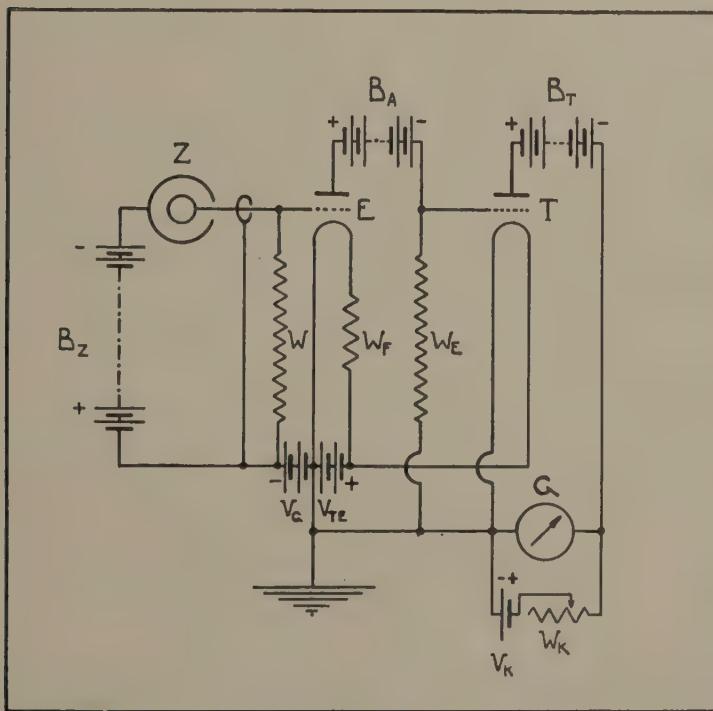


Fig. 2

¹⁾ P. H. VAN CITTERT. Zs. f. Instrumentkunde 41, 116–118, 1921.

2) Herr WILLEMSE sind wir zu grossem Dank verpflichtet für seine Ratschläge und seine technische Hilfe.

Widerstand W . von 2.10^9 Ohm, der sich zwischen dem Gitter und dem Glühfaden der Triode E befindet. Die Spannung der Batterie B_Z ist 120 Volt. V_G ist ein Element von 2.0 Volt, das das Gitter der Triode E in Bezug auf den Glühfaden auf das gewünschte Potential bringt. Die Anodenspannung der Triode wird von der Batterie B_A geliefert, die 10 Volt Spannung hat, während der Anodenstrom dieser Triode durch einen Widerstand W_E von 5.10^5 Ohm fliessst. W_E befindet sich zwischen Gitter und Glühfaden der zweiten Triode T . Der Akkumulator V_{TE} , der den Glühstrom für beide Trioden gibt hat 4 Volt Spannung. Die Anodenbatterie B_T ist 120 Volt. Der im Anodenkreis der Triode T fliessende Strom wird durch das Moll-Galvanometer G geführt und mittels des Elements V_K von 2.0 Volt, und des regulierbaren Widerstandes W_K kompensiert.

Die Steilheit S des Systems der beiden Trioden ist 0.5 mA. pro Volt; also ist der Verstärkungsfaktor, der durch das Produkt $S.W$. bestimmt ist, gleich 10^6 . Bei dieser hohen Verstärkung muss die Apparatur sehr gut isoliert sein. Dies ist der Grund dafür, dass wir in zwei Stufen verstärkten. Im Anfang benutzten wir nur eine Triode, aber es war nicht möglich die gewünschte Verstärkung zu erreichen, weil eine Grenze für die Grösse des Widerstandes W vorliegt. Sobald W von derselben Grössenordnung wird als der sich im Inneren der Triode zwischen Gitter und Glühfaden befindende Isolationswiderstand, treten nicht nur starke Störungen auf, sondern auch die Grösse des Widerstandes ist nicht bekannt. Die Triode E , die wir auf freundlichste Weise von Prof. Dr. HOLST¹⁾, dem Direktor des Philips-Laboratoriums erhalten haben, ist in Bezug auf die Isolation des Gitters sehr günstig konstruiert worden. In dieser Triode befindet sich die Oxyd-Glühkathode zwischen zwei Nickelplatten, die gleich weit von der Kathode entfernt sind, und die jede einzeln und isoliert hinausgeführt worden sind. Auch befindet sich im Rohr noch ein kleiner Glühfaden, der möglich auftretende Gasreste bindet. Infolge der geringen Steilheit dieser Triode (0.03—0.04 mA. pro Volt) war es nötig den Widerstand W hoch zu wählen, damit die hohe Verstärkung erreicht wurde. Der Widerstand W war aus einem Gemisch von Xylol und Aethylalkohol zusammengesetzt, das sich in einer U-förmigen Kapillare befand, deren Länge 15 cm. war mit einem Diameter von 1 mm; die Enden der Kapillare wurden erweitert, und der elektrische Kontakt erhalten, indem Platinfäden eingeschmolzen wurden; hierdurch ist auch die Flüssigkeit von der Luft abgeschlossen. Um die Ausbildung eines Wasserhäutchens zu vermeiden, wurde die Kapillare in ein Gemisch von Paraffin und Kolofonium eingetaucht. Der Widerstand ist schon seit langer Zeit in Gebrauch und bewährt sich gut. Die zweite benutzte Triode ist der Typus: Philips B 405. Zur Vermeidung von Batterie-Störungen, arbeiteten wir ausschliesslich mit Varta Anode-Akkumulator.

¹⁾ Prof. Dr. HOLST danken wir an dieser Stelle herzlich.

mulatorn. Aeussere Störungen wurden umgangen, indem die ganze elektrische Apparatur, ausgenommen das sich an Erde befindende Galvanometer, in einen eisernen Kasten eingebaut wurde. Auch dieser Kasten war an Erde gelegt. Nur die Ebonit-Stangen zur Regulierung des Widerstandes W_K und das Blei-Kabel zum Galvanometer ragten hinaus.

Trotz dieser Fürsorgen war der Galvanometer bei höchster Empfindlichkeit nicht ganz ruhig, und gab es Störungen von der Ordnung 0.2 mm.

Um ein Bild von der Empfindlichkeit der Apparatur zu bekommen führten wir eine absolute Eichung aus. Bestrahlt man die Zelle mit dem Lichte der grünen Quecksilberlinie (Wellenlänge 5461 Å) dann hat man, bei einer Intensität von $8.7 \cdot 10^{-10}$ Watt/cm²., einen Galvanometerausschlag von 1 cm. bei 1 m. Skalenabstand.

Um Intensitätsverhältnisse bestimmen zu können, muss die energetische Empfindlichkeit der Kombination Monochromator-Photozelle bekannt sein.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Zelle bildeten wir den Faden einer Glühlampe auf den Spalt des Monochromators ab, und, mit Hilfe eines Vakuum-Thermoelements und eines Thermo-Relais, wurde in verschiedenen Wellenlängen die relative Energie gemessen des mittels einer Linse entworfenen Lichtbildchens. Hierauf wurde das Vakuum-Thermoelement mit der Zelle vertauscht, und bestimmten wir die Galvanometer-Ausschläge als Funktion der Wellenlänge bei derselben Temperatur des Glühfadens. Nach diesen Messungen ist es leicht die Beziehung zwischen Wellenlänge λ und relativem photo-elektrischem Strom pro Einheit der Energie, $\frac{i}{E}$ aufzustellen, womit die Zelle energetisch geeicht ist. In Fig. 3

ist die Beziehung zwischen λ und $\frac{i}{E}$ (willk. Einheit) dargestellt.

Die Absorption des Monochromators wurde in folgender Weise bestimmt. Das glühende Band einer Wolfram-Bandlampe wurde abgebildet auf den Spalt des Monochromators. Ist bei einer bestimmten Stromstärke die relative energetische Verteilung der Lampe als Funktion der Wellenlänge bekannt, dann kennt man in jeder Wellenlänge die relative Energie, welche in den Monochromator eintritt, vorausgesetzt, dass der effektive Wellenlängenbereich der vom Monochromator hindurchgelassen wird bekannt ist. Dieser Bereich, der mit der Wellenlänge variiert, wurde mit Hilfe der Methode der gekreuzten Prismen¹⁾ bestimmt. Wir benutzten für die kürzeren Wellenlängen (4200 Å) einen Kohlebogen. Obgleich man diese Bereichskurve aus der Dispersionskurve und den Spaltbreiten des Instruments berechnen kann, schien uns der experimentelle Weg besser²⁾.

Aus der bekannten Energieverteilung der Bandlampe und der gewonnenen

¹⁾ H. VAN ALPHEN. Dissertation, Utrecht, 1927.

²⁾ Herr D. VERMEULEN war so freundlich uns bei der Bestimmung der Absorption des Monochromators behilflich zu sein.

Kurve konnten wir die eintretende Energie in jeder Wellenlänge berechnen; mit Vakuum-Thermo-element und Thermo-Relais bestimmten wir die Energie des austretenden Lichtes.

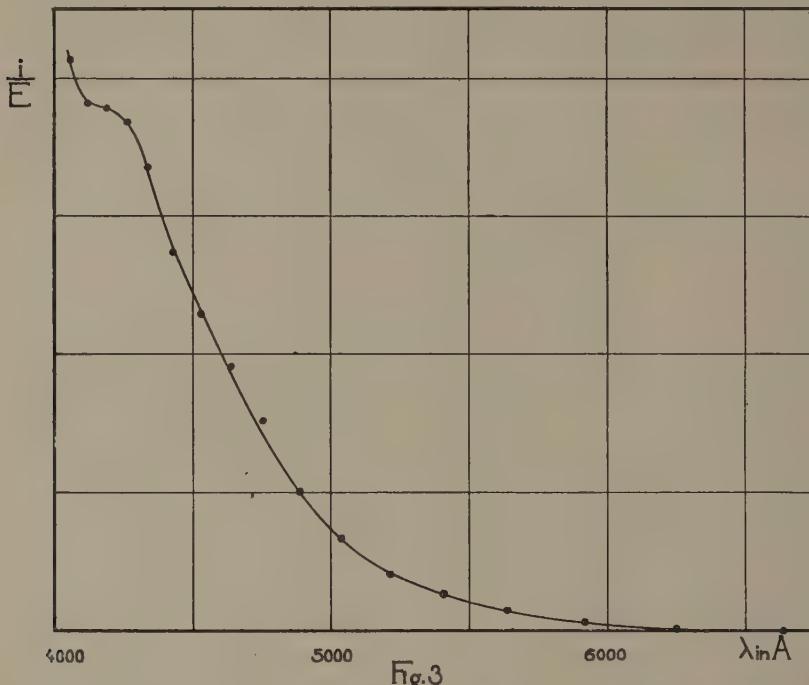


Fig. 3

Hiermit war der Absorptionskoeffizient des Monochromators als Funktion der Wellenlänge bekannt, und zu gleicher Zeit die Empfindlichkeit der Kombination Monochromator-Photozelle.

3. Die Intensität der Linien des Triplets als Funktion von Stromstärke und Druck.

Die Linien wurden bei einem bestimmten Druck gemessen als Funktion der Stromstärke. Der Zusammenhang zwischen den Intensitäten bei verschiedenen Drücken wurde gefunden, indem wir bei einer konstanten Stromstärke Intensitätsmessungen machten als Funktion des Druckes, womit die Intensität als Funktion von Stromstärke und Druck bekannt ist.

In Fig. 4. ist die Intensität I der Linie 4358 als Funktion der Stromstärke i aufgetragen mit dem Druck p als Parameter. Der Massstab ist willkürlich gewählt, wie in fast allen folgenden Figuren. Bei kleiner Stromstärke nimmt die Intensität schneller als linear mit der Stromstärke zu, bis eine Stromstärke erreicht wird, wo die Kurve umbiegt. Diese Stromstärke ist abhängig vom Druck, und ist der Selbstabsorption der Linie zuzuordnen.

Wie beim Helium stellt sich hier ebenfalls heraus, dass die Intensität mit wachsendem Druck erst zu, und dann wieder abnimmt.

Die Erscheinungen sind aber nicht die gleichen, denn Fig. 5, wo die Intensität als Funktion des Druckes bei verschiedenen konstanten Strom-

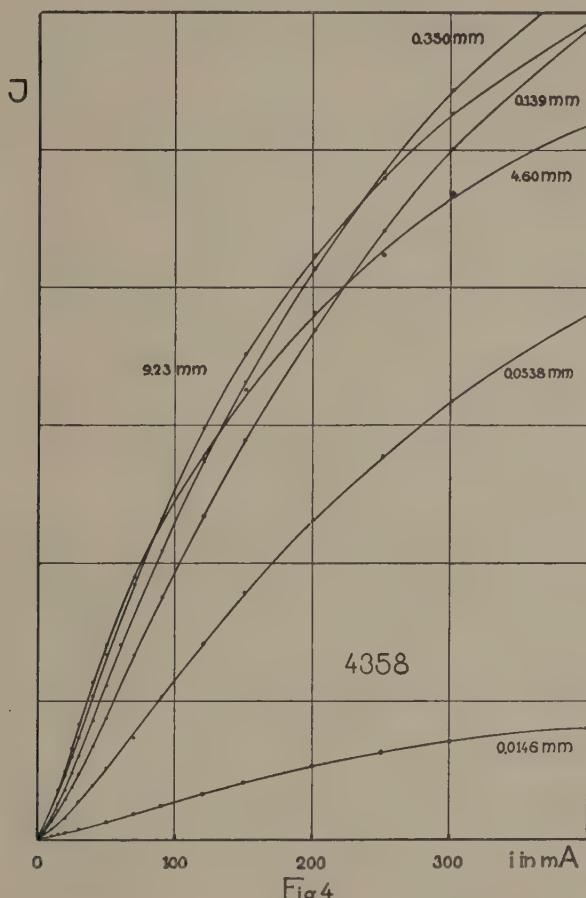


Fig 4

stärken aufgetragen ist, zeigt uns, dass die Intensität, nachdem ein Minimum erreicht ist, aufs Neue mit dem Druck wachsen kann. Es zeigt sich auch klar wie schnell die Intensität mit dem Druck zunimmt im Druckintervall 0.01—0.50 mm.; bei 0.5—1.0 mm. Druck ist praktisch schon der Maximalwert der Intensität erreicht, insbesondere bei den höheren Stromstärken.

Zurückkehrend zur Beziehung (I, i) bei konstantem Druck ist in Fig. 6 I aufgetragen als Funktion von i im Bereich 0.5—10.0 mA. Bemerkenswert ist das Verhalten der Kurve bei 0.35 mm. Druck. Im Bereich 0—1.0 mA. ist die Intensität grösser als bei jedem anderen Druck. Dieses Verhalten tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Kurven betrachtet, in denen I/i als Funktion von i aufgetragen ist.

In Fig. 7 ist ein Beispiel solch einer Kurve dargestellt wie sie bei Drucken ausserhalb des um 0.35 mm. Druck liegenden engen Bereichs gefunden

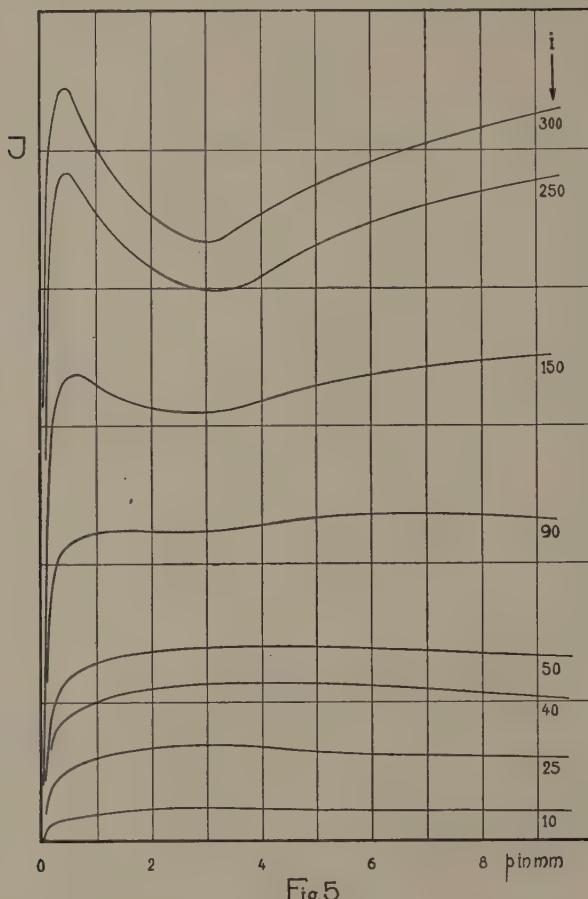


Fig. 5

wird. Das Maximum ist, wie schon erwähnt, eine Funktion von Stromstärke und Druck; I/i fängt an zu wachsen; die kleinste bei den Messungen auftretende Stromstärke war 0.5 mA.

Die Kurve der Fig. 8, die bei 0.35 mm. Druck aufgenommen wurde, zeigt ein anderes Verhalten. Hier nimmt auch die Intensität mit fallender Stromstärke ab, erreicht jedoch ein Minimum und steigt dann aufs Neue schnell an. Zur Untersuchung ob dieses Verhalten auch bei anderen Drucken auftritt, beachte man die folgende Fig. 9, in der I/i als Funktion von p (Log. Skale) dargestellt ist, wobei auf jeder Kurve i konstant ist. Aus ihr ersieht man, dass diese Erscheinung im ganzen Bereich 0.15–0.75 mm. auftritt. Das Verhalten bei noch kleineren Stromstärken zu verfolgen war uns bis jetzt unmöglich, weil die Grenze der Messgenauigkeit der benutzten

Apparatur erreicht wurde. Aus der Form der Kurven, die man in ihrer Aufeinanderfolge am leichtesten mit fallender Stromstärke verfolgen kann,

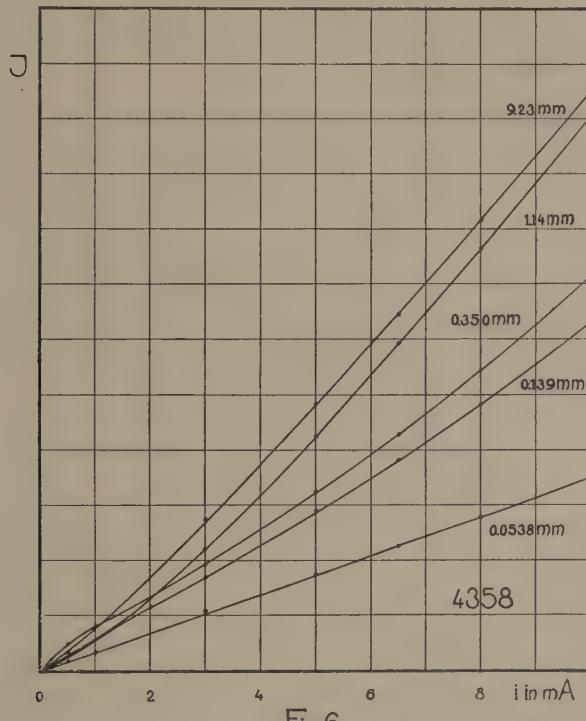


Fig. 6

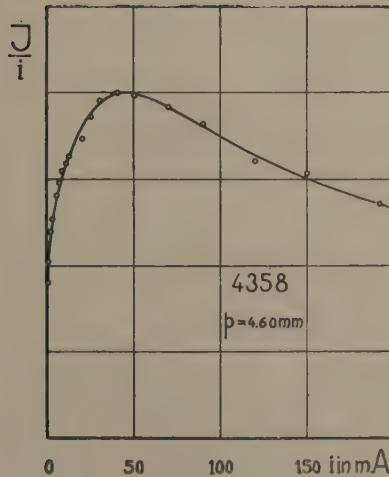


Fig. 7

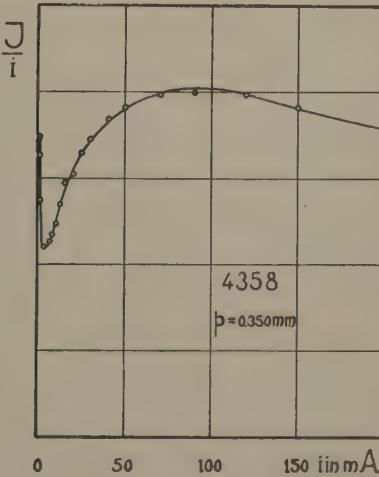


Fig. 8

ersieht man, dass im genannten Druckbereich das eigentümliche Verhalten von I/i als Funktion der Stromstärke sich schon bei Stromstärken von 20—30 mA. an bemerkbar macht.

Wir vermuten, dass diese Erscheinung mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen zusammenhängt.

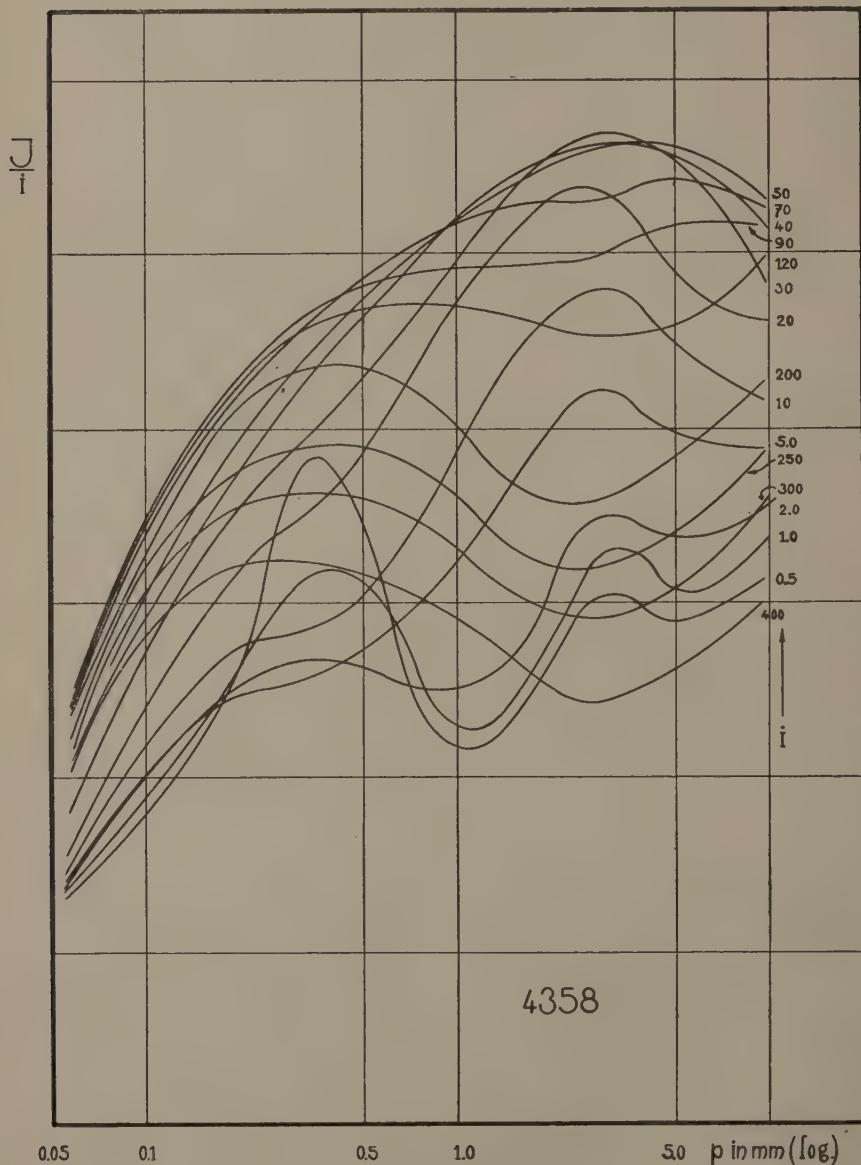


Fig. 9

Die Umhüllende des Kurvensystems gibt in jedem Punkt, in der sie eine der Kurven berührt, die zu diesem Druck gehörige Stromstärke wo die $(I/i, i)$ Kurve ihr Maximum hat.

Im Allgemeinen verschiebt sich, wenn der Druck abnimmt, dieses Maximum nach den grösseren Stromstärken hin, infolge der Selbstabsorption.

Bei den anderen Linien des Triplets 5461 und 4047 findet man dasselbe Verhalten wie bei der Linie 4358, was eine Folge der Tatsache ist, dass sie alle vom selben Anfangsniveau emittiert werden.

4. Die Singulettlinie $2^1P_1 - 3^1S_0$ (Wellenlänge 4916).

Diese Linie zeigt einen ganz anderen Charakter. Aus Fig. 10 und 11, in der zugleich I und I/i als Funktion von i aufgetragen sind, sieht man,

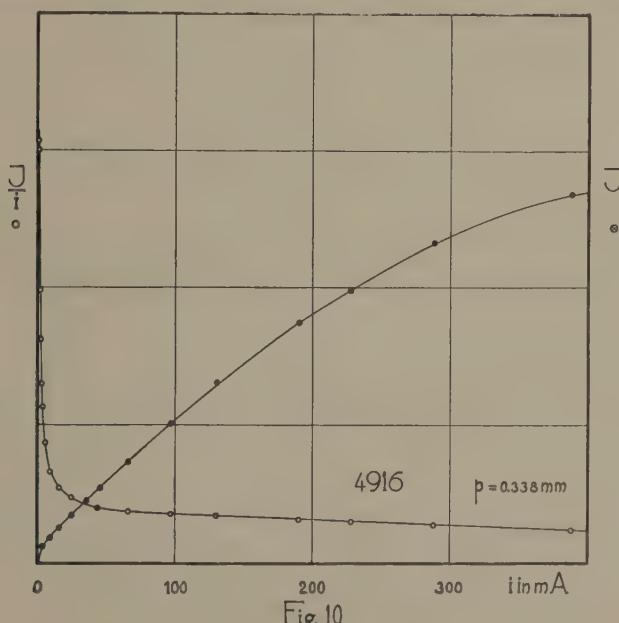
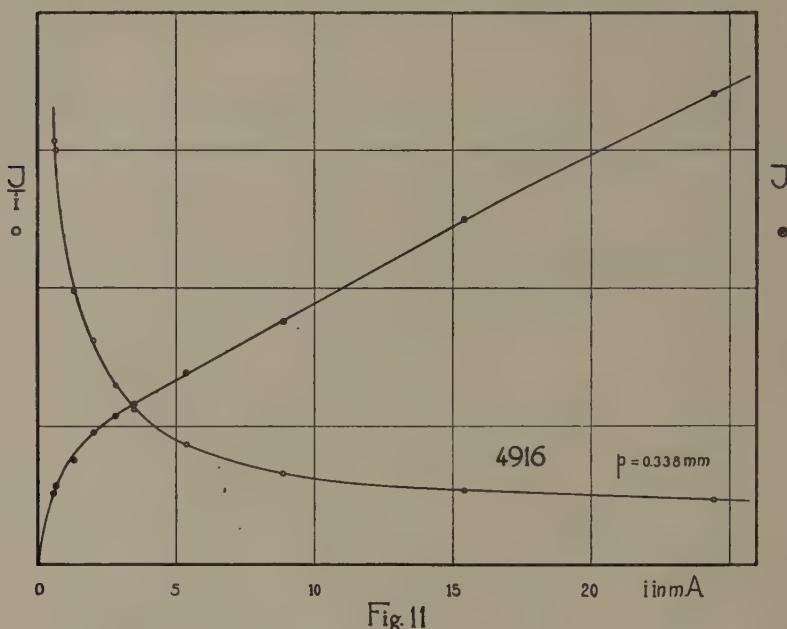


Fig. 10

dass I/i stark wächst mit abnehmender Stromstärke, und kein Maximum zeigt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich charakteristisch für eine Singulettlinie. Wir untersuchten auf photographischem Wege — nach der üblichen Methode — auch die Linie $2^1S_0 - 4^1P_1$ (Wellenlänge 6717 Å), die bis zur Stromstärke 0.2 mA. den nämlichen Verlauf zeigt.

Die Zunahme der Intensität pro Einheit der Stromstärke mit fallender Stromstärke hängt mit der Anregungsfunktion des betreffenden Anfangszustandes zusammen. Wenn man die Spannung am Entladungsrohr als Funktion der Stromstärke misst, findet man, dass, abhängig vom Druck die Spannung mit sinkender Stromstärke plötzlich stark wächst. Die Spannungsmessung wurde mit einem geeichten statischen Voltmeter

vorgenommen. In Fig. 12. ist für einige Drucke die Beziehung zwischen Spannung V in Volts und Stromstärke i in mA. dargestellt.



Im steilen Anstieg der Kurven ist der Bogen labil, und schwankt die Spannung regellos auf und ab. Links und rechts von diesem Gebiete ist die Entladung stabil.

Leitet man aus der bei einem bestimmten Druck auftretenden (i, V) -Kurve und der $(I/i, i)$ -Kurve der Singulettlinie 4916 die Beziehung ab zwischen I/i und der Spannung V , dann kommt eine Kurve heraus, die einer Anregungsfunktion für eine Singulettlinie ähnlich ist. (Siehe Fig. 13.) Es wäre wünschenswert Spannungsmessungen an der Kapillare selbst zu tun, und durch Messung der Intensitäten höherer Serienglieder zu bestimmen, auf welche Weise und in welchem Betrage das betreffende Niveau zustande kommt, ausser durch direkte Anregung.

Obgleich es noch nicht möglich war, in geeigneter Weise die Triplettlinien hinsichtlich der $(I/i, i)$ -Kurven zu analysieren, ist es wohl sicher, dass auch hier die Anregungsfunktion bei kleinen Stromstärken eine Rolle spielt. Eine Andeutung dafür gab in letzter Zeit die Intensitätsmessung dieser Linien bei noch kleineren Stromstärken mit Hilfe einer empfindlicheren Zelle. Im erwähnten Druckbereich (ungefähr 0.35 mm.) nimmt (I/i) bei den kleinsten Stromstärken (bis 0.02 mA.) wieder ab, obgleich die Spannung am Rohr hoch bleibt. Dieses Verhalten ist in Uebereinstimmung mit demjenigen der Anregungsfunktion einer Triplett-Linie.

5. Das Intensitätsverhältnis der Triplettslinien.

Das Intensitätsverhältnis der Komponenten konnte, indem die energetische Empfindlichkeit des Systems Monochromator-Photozelle bekannt

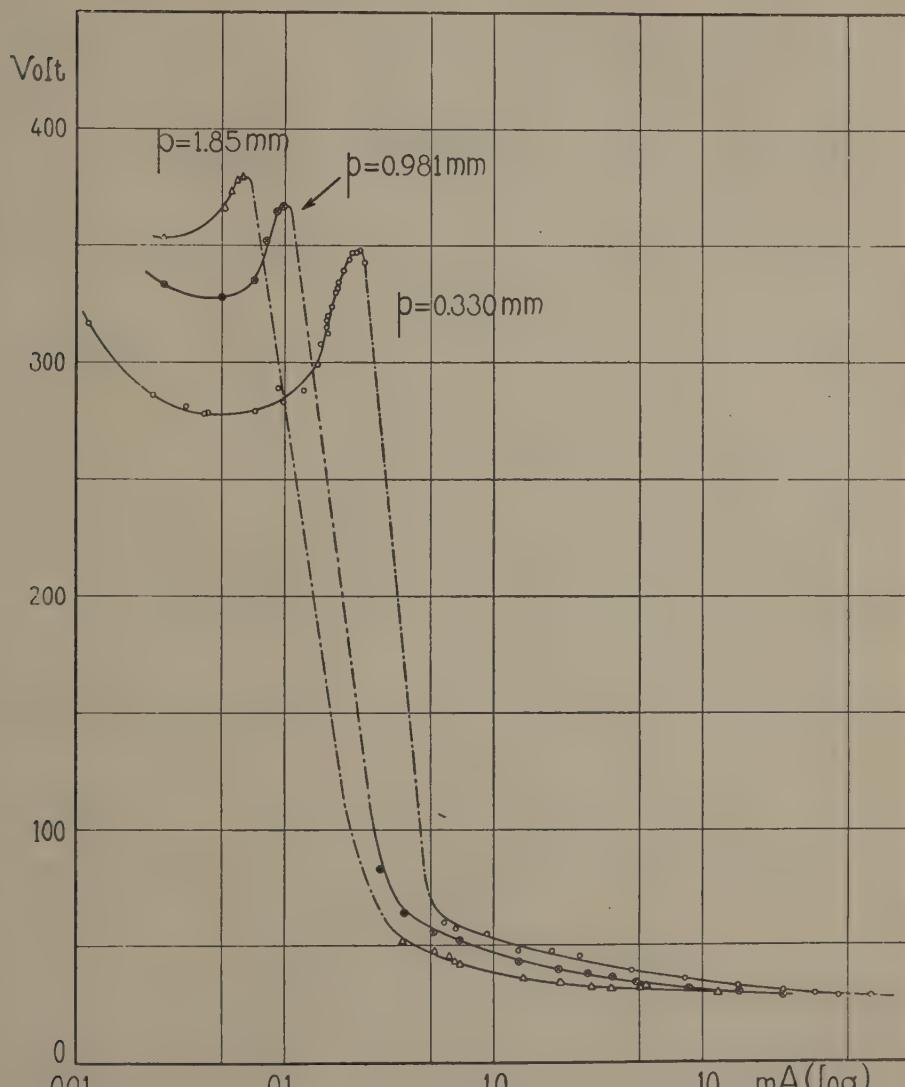


Fig. 12

war, direkt bestimmt werden aus den Ausschlägen des Galvanometers. Es ist bemerkenswert, dass dieses Verhältnis im untersuchten Druck- und Stromstärkebereich (falls i grösser ist als 50 mA.) konstant ist, was inner-

halb der Grenzen der Messgenauigkeit gefunden wurde. Tritt doch bei grösseren Drucken und Stromstärken die Selbstabsorption stark auf. Wir

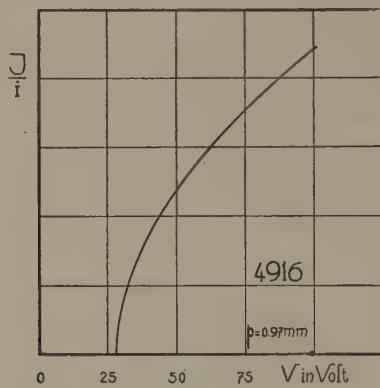


Fig. 13

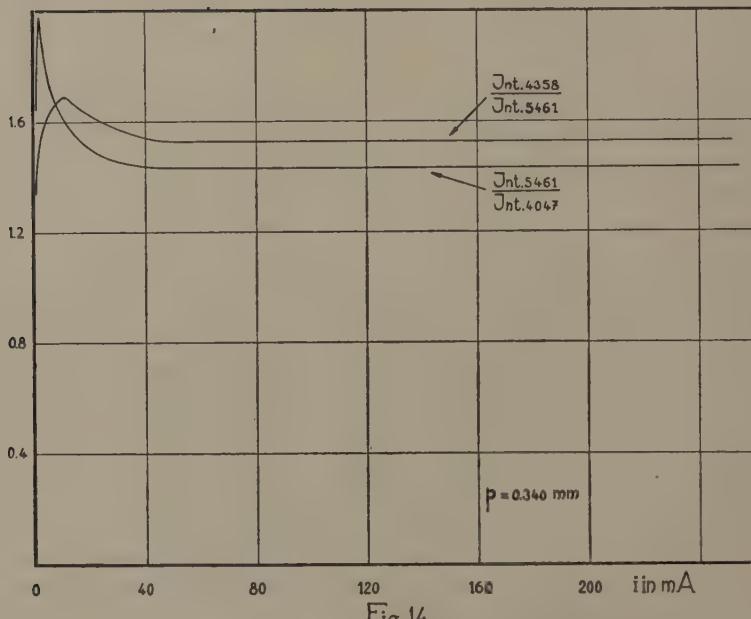


Fig. 14

fanden für das Intensitätsverhältnis der Triplettspektren 5461, 4358 und 4047 im Durchschnitt $100 : 152 : 70$, welches Verhältnis nach Anwendung der ν^4 -Korrektion in das theoretische Verhältnis $5 : 3 : 1$ übergeht. Bei Stromstärken, kleiner als 50 mA., abhängig vom Druck, nimmt die Intensität der Linie 4358 in Vergleich mit der Linie 5461 zu, und diese wieder in Vergleich mit 4047; weiter fällt das Verhältnis wieder. Nur für einen

Druck ist in Fig. 14 das Verhältnis dargestellt. Bei anderen Drucken ist das Verhalten dem genannten ähnlich. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Metastabilität der Zustände 2^3P_0 und 2^3P_3 bei kleineren Stromstärken sich geltend macht.

6. *Das Intensitätsverhältnis einer der Triplettslinien und der Singulettlinie 4916.*

In Fig. 15 ist, abgesehen von einem konstanten Faktor, die Aenderung

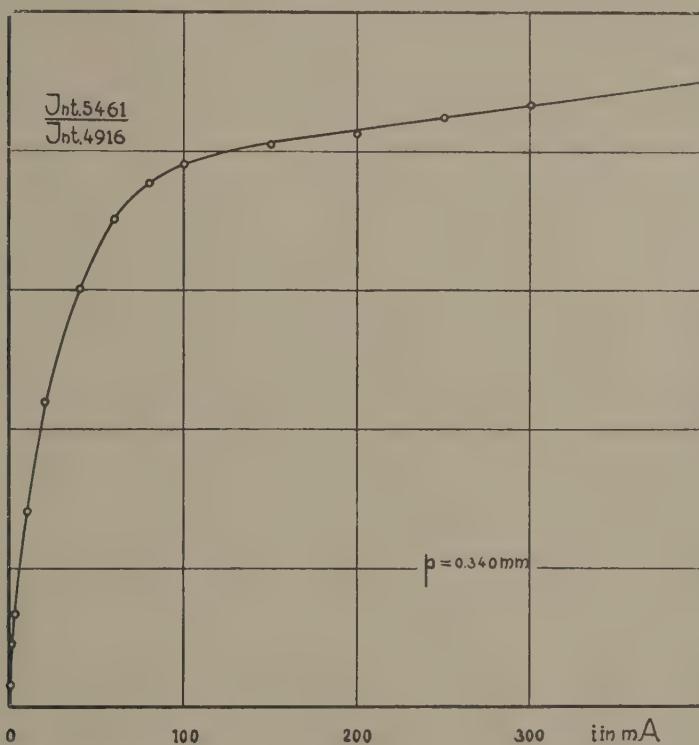


Fig. 15

des Intensitätsverhältnisses der Linien 5461 und 4916 mit der Stromstärke aufgetragen. Auch hier sieht man, dass relativ die Singulettlinie verglichen mit einer Triplettslinie stark zunimmt an Intensität. Wächst die Stromstärke von 0.1 bis 400 mA., dann ändert sich das Verhältnis mit dem Faktor 28.

Wir werden demnächst mit Hilfe einer Cäsium-Zelle die in diesem Zusammenhang sehr wichtige Singulettlinie $2^1P_1 - 2^1S_0$ (Wellenlänge 10140 Å) untersuchen.

Zum Schluss möchten wir Herrn Cand. PHIL. P. HARINGHUIZEN verbindlichst danken für seine freundliche Hilfe bei den Messungen.

Mathematics. — *Ein Strahlenkomplex in R_5 .* Von J. W. A. VAN KOL.
(Communicated by Prof. H. K. DE VRIES).

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

§ 1. Wir untersuchen in einem linearen fünfdimensionalen Raum R_5 den Komplex der Geraden t , welche fünf lineare dreidimensionale Räume $R_3, R_3^{(1)}, \dots, R_3^{(4)}$ treffen. Eine Abbildung dieses Komplexes auf den Punktraum R_3 erhalten wir, wenn wir als Bild einer Geraden t den Punkt betrachten, in dem sie R_3 trifft.

§ 2. Die Geraden $s_i = R_3 R_3^{(i)}$ ($i = 1, \dots, 4$) sind singuläre Geraden; in jeden Punkt dieser Geraden bildet sich ein Strahlenbüschel ab.

Es gibt ∞^1 Ebenen, welche mit $R_3^{(1)}, \dots, R_3^{(4)}$ je eine Gerade gemein haben und in einer solchen Ebene α gibt es offenbar einen Büschel von Geraden t . Die Durchschnittspunkte αR_3 sind also singulär. Es wird sich zeigen, dass diese singulären Punkte eine kubische Raumkurve k^3 bilden, welche die Geraden s_i je zweimal trifft. Zuerst bemerken wir, dass die Ebenen α die sechs Geraden $t_{ik} = R_3^{(i)} R_3^{(k)}$ ($i \neq k; i, k = 1, \dots, 4$) treffen und dass umgekehrt die Ebenen, welche die Geraden t_{12}, t_{23}, t_{34} und t_{41} treffen, mit den Räumen $R_3^{(i)}$ je eine Gerade gemein haben und auch t_{13} und t_{24} treffen. Die Geraden, welche die Ebenen α mit einem Raum $R_3^{(i)}$ gemein haben, bilden eine Regelschar. Es gibt also zwei Ebenen α , welche eine Gerade s_i treffen. Weiter gibt es eine Ebene α , welche eine in R_3 durch s_1 (z.B.) gelegte Ebene π trifft. Denn im linearen vierdimensionalen Raum R_4 bestimmt von π und $R_3^{(1)}$ gibt es eine Ebene, welche mit den Ebenen $R_4 R_3^{(2)}, R_4 R_3^{(3)}$ und $R_4 R_3^{(4)}$ je eine Gerade gemein hat. Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Ebenen α einen kubischen Raum bilden, der mit R_3 die obengenannte singuläre Raumkurve k^3 gemein hat.

§ 3. Es gibt zwei singuläre Komplexstrahlen, nämlich die zwei Transversalen t_1 und t_2 von s_1, \dots, s_4 ; wir können ja jeden Punkt von t_1 bzw. t_2 als Bild von t_1 bzw. t_2 betrachten.

§ 4. Mit Rücksicht auf die weiteren Untersuchungen bestimmen wir die Zahl der Ebenen α , welche drei Räume $R_3^{(5)}, R_3^{(6)}$ und $R_3^{(7)}$ in auf einer Geraden liegenden Punkten treffen. Zu diesem Zwecke bilden wir das System der ∞^3 Ebenen α' , welche t_{12}, t_{23} und t_{34} treffen, auf den Punktraum R_3 ab, indem wir jeder Ebene α' ihren Durchschnittspunkt mit R_3 als Bild zuordnen. Die Räume $t_{12} t_{23} = R_3^{(2)}$ und $t_{23} t_{34} = R_3^{(3)}$ haben bzw. die Geraden s_2 und s_3 mit R_3 gemein. Es sei s die Gerade, welche der Raum

$t_{12} t_{34}$ mit R_3 gemein hat. s, s_2 und s_3 sind die singulären Geraden der Abbildung. In jeden Punkt dieser Geraden bildet sich ein Ebenenbüschel ab.

Es sei k die Bildkurve des Systems der ∞^1 Ebenen a' , welche t_{41} treffen. Zur Bestimmung der Ordnung von k legen wir in R_3 durch s_2 eine Ebene π . Im vierdimensionalen Raum $\pi R_3^{(2)}$ gibt es eine Ebene, welche t_{12}, t_{23}, t_{34} und t_{41} trifft. π hat also ausser s_2 einen Punkt mit k gemein. Es gibt weiter zwei Geraden, welche s_2, t_{12}, t_{23} und die Schnittgerade der Räume $R_3^{(2)}$ und $t_{34} t_{41}$ treffen. Durch jede dieser zwei Geraden geht eine Ebene a , welche R_3 in einem Punkt von s_2 trifft. Die Ebene π hat also mit k drei Punkte gemein. Demnach ist k eine kubische Raumkurve, welche die Geraden s, s_2 und s_3 je zweimal trifft.

Das System der ∞^2 Ebenen a' , welche $R_3^{(5)}, R_3^{(6)}$ und $R_3^{(7)}$ in auf einer Gerade liegenden Punkten treffen, bildet sich ab auf eine Fläche F . Es sei p die durch einen Punkt P von s_2 gehende Transversale von t_{12} und t_{23} und F^2 die Fläche zweiter Ordnung, gebildet von den im Raum $p R_3^{(2)}$ liegenden Transversalen von $R_3^{(5)}, R_3^{(6)}$ und $R_3^{(7)}$. Die Ebenen a' , welche $R_3^{(5)}, R_3^{(6)}$ und $R_3^{(7)}$ in auf einer Gerade liegenden Punkten treffen und überdies durch p gehen, sind offenbar die zwei durch p gehenden Berührungsgebene von F^2 . Die Geraden s, s_2 und s_3 sind also Doppelgeraden von F . Eine beliebige Transversale p' von s_2 und s_3 ist das Bild des Systems der Ebenen a' , welche im dreidimensionalen Schnittraum R_3' der vierdimensionalen Räume $p R_3^{(2)}$ und $p' R_3^{(3)}$ liegen und also durch die Punkte $t_{12} R_3'$ und $t_{34} R_3'$ gehen. Aus dem Vorhergehenden folgt, dass dieses System zwei Ebenen enthält, welche $R_3^{(5)}, R_3^{(6)}$ und $R_3^{(7)}$ in auf einer Gerade liegenden Punkten treffen. p' hat also mit F ausser s und s_2 zwei Punkte gemein. F ist demnach eine Fläche sechster Ordnung, auf welcher s, s_2 und s_3 Doppelgeraden sind.

k und F haben sechs nicht-singuläre Treppunkte. Es gibt also sechs Ebenen a , welche $R_3^{(5)}, R_3^{(6)}$ und $R_3^{(7)}$ in auf einer Gerade liegenden Punkten treffen.

§ 5. Es sei F_5 die Bildfläche des Systems der ∞^2 Geraden t , welche $R_3^{(5)}$ treffen. s_i sind einfache Geraden und k^3 ist eine einfache Kurve von F_5 ; jeder Strahlenbüschel enthält ja einen Strahl, der $R_3^{(5)}$ trifft. Weiter trifft eine Transversale g von s_1 und s_2 F_5 ausser s_1 und s_2 in zwei Punkten; denn im dreidimensionalen Raum, den die vierdimensionalen Räume $g R_3^{(1)}$ und $g R_3^{(2)}$ gemein haben, gibt es zwei Geraden, welche $g, R_3^{(3)}, R_3^{(4)}$ und $R_3^{(5)}$ treffen. F_5 ist also eine Fläche vierter Ordnung, welche s_i und k^3 enthält.

Die Flächen F_5 und F_6 haben ausser s_i und k^3 eine Kurve k_{56} neunter Ordnung gemein, welche die Bildkurve ist des Systems der ∞^1 Geraden t , welche $R_3^{(5)}$ und $R_3^{(6)}$ treffen. k_{56} trifft k^3 in sechs Punkten; es gibt ja sechs Ebenen a , welche $R_3, R_3^{(5)}$ und $R_3^{(6)}$ in auf einer Gerade liegenden Punkten treffen. Eine durch s_1 gelegte Ebene π hat mit k_{56} ausser s_1 fünf Punkte

gemein; denn im vierdimensionalen Raum $\pi R_3^{(1)}$ gibt es fünf Geraden, welche π und die Schnittebenen von $R_3^{(2)}, \dots, R_3^{(6)}$ mit R_3 treffen. k_{56} hat also mit den Geraden s_i je vier Punkte gemein.

Die Kurve k_{56} trifft die Fläche F_7 in $9 \cdot 4 - 3 \cdot 4 - 6 = 14$ nicht-singulären Punkten.

Es gibt also vierzehn Geraden, welche acht lineare dreidimensionale Räume treffen.

§ 6. Es lässt sich noch beweisen, dass das System der ∞^1 Geraden t , welche eine Ebene φ treffen, auf eine Kurve k_{φ} sechster Ordnung abgebildet wird, welche mit k^3 und s_i je drei Punkte gemein hat. k_{φ} trifft F_5 in 9 nicht-singulären Punkten.

Es gibt also neun Geraden, welche eine Ebene und sechs lineare dreidimensionale Räume treffen.

Aus der Ordnungszahl von F_5 ergibt sich:

Es gibt vier Geraden, welche eine Gerade und fünf lineare dreidimensionale Räume treffen.

§ 7. Aus oben abgeleiteten Anzahlen folgt:

Die Geraden t , welche $R_3^{(5)}$ und $R_3^{(6)}$ treffen, bilden eine Fläche 14. Ordnung, welche mit $R_3, R_3^{(1)}, \dots, R_3^{(6)}$ Kurven neunter Ordnung gemein hat.

Die Geraden t , welche $R_3^{(5)}$ treffen, bilden einen Raum 9. Ordnung, der mit $R_3, R_3^{(1)}, \dots, R_3^{(5)}$ Flächen vierter Ordnung gemein hat.

Die Geraden t , welche φ treffen, bilden eine Fläche 9. Ordnung welche mit $R_3, R_3^{(1)}, \dots, R_3^{(4)}$ Kurven sechster Ordnung und mit φ eine Kurve vierter Ordnung gemein hat.

Mathematics. — *Der Existenzsatz für ein wesentliches System bei Invarianten von Differentialformen.* Von G. F. C. GRISS. (Communicated by Prof. R. WEITZENBÖCK).

(Communicated at the meeting of May 31, 1930.)

§ 1. Wenn in n unabhängigen Veränderlichen x_1, x_2, \dots, x_n ein System von Differentialformen oder Tensoren $f = a_{ikl\dots} dx^i dx^k dx^l \dots$ gegeben ist, so versteht man unter einer algebraischen Differential-Invariante m -ter Ordnung I eine algebraische Funktion

$$I\left(a_{ikl\dots}, \frac{\partial a_{ikl\dots}}{\partial x_r}, \dots, \frac{\partial^m a_{ikl\dots}}{\partial x_{r_1} \partial x_{r_2} \dots \partial x_{r_m}}\right)$$

der Tensorkomponenten und deren Ableitungen bis einschliesslich m -ter Ordnung, die bei der Transformation

$$\bar{x}_i = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

die Invarianteneigenschaft $\bar{I} = \left| \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial x_k} \right|^p$. I besitzt. Es gibt dann zu jedem gegebenen m eine endliche algebraische Basis, ja selbst eine endliche Modulbasis für ganze rationale I .

Bei absoluten algebraischen Differential-Invarianten I existiert ein Endlichkeitssatz, der auch von der Differentiationsordnung m frei ist: Es gibt eine endliche Anzahl absoluter Basis-Invarianten $I_1, I_2, \dots, I_\sigma$ derart, dass jede absolute Differential-invariante der gegebenen Tensoren f, \dots eine rationale Funktion dieser Basisinvarianten I_σ und deren Ableitungen $\frac{\partial I_\sigma}{\partial x_{r_1}}, \frac{\partial^2 I_\sigma}{\partial x_{r_1} \partial x_{r_2}}, \dots$ wird. Die Invarianten $I_1, I_2, \dots, I_\sigma$ bilden dann ein sogenanntes *wesentliches System* von Differentialinvarianten der gegebenen Tensoren.

§ 2. Es sei zuerst ein System von n unabhängigen Skalaren (\equiv absoluten Invarianten) und ausserdem ein willkürlicher Tensor, z. B. a_β^α , gegeben. Wir haben dann:

$${}^h \bar{I}(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = {}^h I(x_1, \dots, x_n) \dots (h = 1, \dots, n).$$

$$\frac{\partial {}^h \bar{I}}{\partial x_i} = \frac{\partial {}^h I}{\partial x_\mu} \frac{\partial x_\mu}{\partial x_i} \dots \quad (1)$$

Wir setzen

$${}^h c_i = \frac{\partial {}^h I}{\partial x_i} \dots \quad (2)$$

Und

$${}_{hk}I = {}_{h}c_{\alpha} {}_{k}c^{\beta} a_{\beta}^{\alpha} \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

Die Invarianten ${}_{hk}I$ und ${}_{h}I$ bilden ein wesentliches System.

Beweis: Ein Adjunktionssystem 1^{ter} Ordnung wird gebildet von den mittels den n Vektoren ${}_{h}c_i$ bestimmten kovarianten Ableitungen $a_{\beta(\gamma)}^{\alpha}$ und den Vektoren ${}_{h}c_i$ selbst. Eine algebraische Basis von Differential-invarianten 1^{ter} Ordnung ist also ¹⁾

$${}_{hkl}I = a_{\beta(\gamma)}^{\alpha} {}_{h}c_{\alpha} {}_{k}c^{\beta} {}_l c^{\gamma} = {}_{hk}I_{(\gamma)} {}_l c^{\gamma} \dots \dots \dots \quad (4)$$

(die kovarianten Ableitungen der Vektoren ${}_{h}c_i$ sind nämlich null). Diese Invarianten sind aber in der Tat Funktionen von ${}_{hk}I$, ${}_{h}I$ und deren Ableitungen.

Eine algebraische Basis von Differentialinvarianten 2^{ter} Ordnung ist ${}_{hkl}I_{(\delta)} {}_m c^{\delta}$, u.s.w.

§ 3. Es sei jetzt ein willkürliches System von Grundformen gegeben. Gibt es nur $m < n$ unabhängige absolute Differentialinvarianten, so bilden diese natürlich ein wesentliches System. Sobald aber $m \geq n$ ist, können wir wieder mittels n Invarianten ${}_{h}I$ n Vektoren ${}_{h}c_i$ bestimmen. Wie im zweiten Paragraphen zeigt man, dass eine algebraische Basis von ${}_{h}c_i$ und den gegebenen Tensoren mit ${}_{h}I$ ein wesentliches System ist.

Ein einfaches Beispiel hat man bei zwei Vektoren a_i und b_i . Es gibt dann gerade n absolute Invarianten 1^{ter} Ordnung ${}_{h}I$ ²⁾ und das wesentliche System wird gebildet von

$${}_{h}I, \quad {}_{h}I' = a_i {}_{h}c^i \quad \text{und} \quad {}_{h}I'' = b_i {}_{h}c^i.$$

Man hat in dieser Weise also ein algebraisches Verfahren zur Bestimmung eines wesentlichen Systems, in Gegensatz zu den analytischen Entwicklungen von TRESSE ³⁾.

§ 4. Anwendung auf geometrische Differentialinvarianten.

Es sei eine Fläche in R_3 gegeben:

$$y_i = f_i(x_1, x_2) \dots \quad (i=1, 2, 3).$$

Die Differentialinvariante $I\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_1}, \frac{\partial y_i}{\partial x_2}, \frac{\partial^2 y_i}{\partial x_1^2}, \dots\right)$ soll erstens die Invarianteneigenschaft haben hinsichtlich der Gruppe der Euclidischen Bewegungen.

Man beweist leicht, dass eine jede solche Invariante ausdrückbar ist durch

¹⁾ Siehe: G. F. C. GRISS, Differentialinvarianten von Systemen von Vektoren. Diss. Amsterdam (1925). Kap. VI.

²⁾ GRISS, Differentialinvarianten, u.s.w. Kap. VII und VIII.

³⁾ Acta Mathematica 18 (1894). Sur les Invariants différentiels des groupes continus de transformations par AR. TRESSE. (S. 42).

$$E = \sum_i \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_1} \right)^2, \quad F = \sum_i \frac{\partial y_i}{\partial x_1} \frac{\partial y_i}{\partial x_2}, \quad G = \sum_i \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_2} \right)^2, \quad \left. \begin{array}{l} \left| \begin{array}{ccc} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} & \frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1^2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} & \frac{\partial^2 y_2}{\partial x_1^2} \\ \frac{\partial y_3}{\partial x_1} & \frac{\partial y_3}{\partial x_2} & \frac{\partial^2 y_3}{\partial x_1^2} \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{ccc} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} & \frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} & \frac{\partial^2 y_2}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial y_3}{\partial x_1} & \frac{\partial y_3}{\partial x_2} & \frac{\partial^2 y_3}{\partial x_1 \partial x_2} \end{array} \right| \\ G' = \dots \end{array} \right\} \quad (5)$$

und deren Ableitungen.

Zweitens soll I invariant sein hinsichtlich der Gruppe der Parametertransformationen

$$x_a = F_a(x_1, x_2) \dots (a = 1, 2).$$

Setzen wir

$$H^2 = EG - F^2;$$

$$a_{11} = E, \quad a_{21} = a_{12} = F, \quad a_{22} = G;$$

$$b_{11} = E'H^{-1}, \quad b_{21} = b_{12} = F'H^{-1}, \quad b_{22} = G'H^{-1};$$

so sind a_{ik} und b_{ik} zwei symmetrische Tensoren zweiter Stufe.

Mit Hilfe des bewiesenen Existenzsatzes bestimmen wir jetzt ein wesentliches System von Differentialinvarianten dieser Tensoren.

Es gibt drei relative Invarianten nullter Ordnung

$$\frac{1}{2}(aa')^2 = H^2, \quad \frac{1}{2}(ab)^2 \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}(bb')^2,$$

also zwei absolute

$$\left. \begin{array}{l} I = \frac{(ab)^2}{(aa')^2} = \frac{EG' + E'G - 2FF'}{2H^3} \\ I' = \frac{(ab')^2}{(aa')^2} = \frac{E'G' - F'^2}{H^4} \end{array} \right\} \dots \dots \dots \quad (6)$$

Das gefragte wesentliche System wird gebildet von

$${}_1I, {}_2I, {}_{hk}I = {}_h c^\alpha {}_k c^\beta a_{\alpha\beta} \quad \text{und} \quad {}_{hk}I' = {}_h c^\alpha {}_k c^\beta b_{\alpha\beta} \quad \dots \dots \quad (7)$$

Man beweist aber leicht die folgenden zwei Relationen:

$$\left. \begin{array}{l} {}_{11}I {}_{22}I - {}_{12}I^2 = H^2 \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial {}_1I}{\partial x_1} & \frac{\partial {}_1I}{\partial x_2} \\ \frac{\partial {}_2I}{\partial x_1} & \frac{\partial {}_2I}{\partial x_2} \end{array} \right|^2 = H^2 \left(\frac{\partial ({}_1I, {}_2I)}{\partial (x_1, x_2)} \right)^2 \\ {}_{11}I' {}_{22}I' - {}_{12}I'^2 = H^2 {}_{12}I \left(\frac{\partial ({}_1I, {}_2I)}{\partial (x_1, x_2)} \right)^2 \end{array} \right\} \quad \dots \quad (8)$$

Hieraus folgt, dass man z.B. ${}_{22}I$ und ${}_{22}I'$ aus dem wesentlichen System fortlassen kann.

Wir bringen unser Resultat in Uebereinstimmung mit der bekannten Tatsache, dass

$$R_1, R_2, \frac{\partial R_1}{\partial s_1}, \frac{\partial R_2}{\partial s_1}, \frac{\partial R_1}{\partial s_2} \text{ und } \frac{\partial R_2}{\partial s_2} \dots \dots \dots \quad (9)$$

ein wesentliches System bilden, wobei R_1 und R_2 die Krümmungsradien sind, und $\frac{\partial}{\partial s}$ ein Differentiation in die Richtung einer Krümmungslinie ist¹⁾.

Dazu bilden wir

$$\left. \begin{aligned} {}_{11}I + \lambda {}_{11}I' &= (a_{11} + \lambda b_{11}) \left(\frac{\partial_2 I}{\partial x_2} \right)^2 - \\ &\quad - 2(a_{12} + \lambda b_{12}) \frac{\partial_2 I}{\partial x_2} \frac{\partial_2 I}{\partial x_1} + (a_{22} + \lambda b_{22}) \left(\frac{\partial_2 I}{\partial x_1} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$${}_{22}I + \lambda {}_{22}I' = \dots \dots \dots$$

und bestimmen λ aus

$$(a_{11} + \lambda b_{11})(a_{22} + \lambda b_{22}) - (a_{12} + \lambda b_{12})^2 = 0 \dots \text{ (zwei Werte für } \lambda \text{)} \quad (11)$$

Man kann jetzt das wesentliche System (7), indem man ${}_{12}I$ und ${}_{12}I'$ vermöge (8) fortlässt, ersetzen durch

$$\left. \begin{aligned} {}_1I &\text{ und } {}_2I \\ \sqrt{a_{11} + \lambda_i b_{11}} \frac{\partial_2 I}{\partial x_2} - \sqrt{a_{22} + \lambda_i b_{22}} \frac{\partial_2 I}{\partial x_1} &\text{ und} \\ \sqrt{a_{11} + \lambda_i b_{11}} \frac{\partial_1 I}{\partial x_2} - \sqrt{a_{22} + \lambda_i b_{22}} \frac{\partial_1 I}{\partial x_1} &\quad (i = 1, 2) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Die zwei Werte für λ sind aber $-R_1$ und $-R_2$, so dass

$$\sqrt{a_{11} + \lambda_i b_{11}} = \sqrt{a_{11} - R_i b_{11}} = \frac{\partial x_2}{\partial s_i}$$

$$\sqrt{a_{22} + \lambda_i b_{22}} = -\sqrt{a_{22} - R_i b_{22}} = -\frac{\partial x_1}{\partial s_i}$$

Das System (12) erhält die Form

$${}_1I, {}_2I, \frac{\partial_1 I}{\partial s_1}, \frac{\partial_2 I}{\partial s_1}, \frac{\partial_1 I}{\partial s_2} \text{ und } \frac{\partial_2 I}{\partial s_2},$$

und diese Invarianten sind in diejenigen von (9) auszudrücken vermöge

$${}_1I = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad \text{und} \quad {}_2I = \frac{1}{R_1 R_2}.$$

Umgekehrt kann man auch, obwohl nicht rational, das System (9) in die Invarianten von (7) ausdrücken.

¹⁾ G. SCHEFFERS. Anwendung der Differential- und Integralrechnung auf Geometrie II. § 10 S. 353.

Mathematics. — Die Nullstellen der Hermiteschen Polynome. Von
O. BOTTEMA. (Communicated by Prof. W. VAN DER WOUDE).

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

1. Die Hermiteschen Polynome $H_n(x)$ kann man definieren durch die erzeugende Funktion:

$$e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \cdot \frac{t^n}{n!}; \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

sie genügen der Gleichung:

$$H_n(x) = (-1)^n \cdot e^{x^2} \cdot \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2}), \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

während ihre explizite Darstellung lautet:

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2x)^{n-2} + \dots \quad \dots \dots \quad (3)$$

Sie sind bemerkenswert durch ihre Orthogonalitätseigenschaften und durch ihre Anwendbarkeit in der mathematischen Statistik.

Auf STURM geht der Satz zurück, dass die Nullstellen von $H_n(x)$ sämtlich *reell und positiv* sind. Aus (3) geht übrigens hervor, dass neben einer Nullstelle ξ auch immer die Nullstelle $-\xi$ vorkommt. Wiederholt sind Abschätzungen für die Länge des Nullstellenintervalls angegeben worden, durch die Ableitung einer *oberen Grenze* für die grösste Nullstelle. HILLE¹⁾ der vor einigen Jahren eine ausführliche Bibliographie der Hermiteschen Polynome abfasste, nennt in dieser Hinsicht Arbeiten von HERMITE, LAGUERRE, MARKOFF und WATSON. Bezeichnet man die grösste Nullstelle von $H_n(x)$ mit x_n so geht aus einer WATSONSchen Untersuchung hervor:

$$x_n < \sqrt{2n} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

HILLE selbst zeigt:

$$x_n < \sqrt{2n-2} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

während eine frühere Arbeit von LAGUERRE eine kompliziertere Abschätzung gibt, welche aber keinenfalls besser ist als:

$$x_n < \sqrt{2n-11} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

¹⁾ HILLE. A class of reciprocal functions. Ann. of Math. Vol. 27 (1926) pag. 427.

Die Grenze gilt immer von einem gewissen n an. Die Ungleichungen (4), (5) und (6) sind alle von der Form

$$x_n < \sqrt{2n-d} \quad \dots \quad (7)$$

wo d eine konstante Zahl ist. Nun kann man aus der HILLESchen Arbeit folgern, dass der Koeffizient 2 von wesentlicher Bedeutung und nicht durch einen kleineren zu ersetzen ist. Es erhebt sich die Frage, ob man die genannten Abschätzungen verschärfen kann durch den Nachweis einer Ungleichung (7) mit $d > 11$.

Es zeigt sich nun, dass man d durch eine willkürliche Konstante ersetzen kann, also dass von einer gewissen, von d abhängigen Zahl an, gilt

$$x_n < \sqrt{2n-d}$$

Die Differenz $2n - x_n^2$ übersteigt also mit wachsendem n jede endliche Zahl und wir werden zeigen, dass die Zunahme mindestens der Ordnung $n^{1/3}$ ist.

Wir beweisen also die Ungleichung:

$$x_n < \sqrt{2n-Cn^{1/3}}, \quad \dots \quad (8)$$

wo C eine konstante Zahl bedeutet. Diese Abschätzung ist offenbar wesentlich besser als die früheren.

Es ergibt sich übrigens noch, dass auch eine von HILLE herrührende untere Grenze für x_n verschärft werden kann.

2. Die Methode, welcher wir folgen, ist rein algebraisch. Wir benutzen weder die Orthogonalitätseigenschaften, noch die Tatsache, dass $H_n(x)$ eine Lösung einer gewissen linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung ist, sondern stützen uns lediglich auf die Rekursionsformel:

$$H_{n+1}(x) - 2x \cdot H_n(x) + 2n H_{n-1}(x) = 0 \quad (n \geq 1) \quad \dots \quad (1)$$

Durch diese Beziehung und

$$H_0(x) = 1 \quad H_1(x) = 2x H_0(x) = 0$$

sind die Hermiteschen Polynome vollständig bestimmt.

Es zeigt sich nun, dass man $H_n(x)$ in der Form einer Determinante schreiben kann, wobei nur die Elemente der Hauptdiagonale und die benachbarten von Null verschieden sind. Man hat nämlich:

$$H_n(x) = \begin{vmatrix} 2x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 2x & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 2x & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 2x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 2(n-2) & 2x & 1 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 2(n-1) & 2x \end{vmatrix} \quad n \geq 1 \quad (2)$$

Entwickelt man die Determinante nach den Elementen der letzten Zeile (oder Kolonne), dann findet man, dass sie der Gleichung (1) genügt.

Wir multiplizieren jetzt die i -te Kolonne mit $2^{i-1} \cdot (i-1)!$ ($i=1, 2, \dots, n$); man bekommt dann:

$$H_n(x) = K \cdot \begin{vmatrix} 2x & 2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 2 & 4x & 8 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 8 & 16x & 48 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 2^{n-1} (n-1)! \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 2^{n-1} (n-1)! & 2^n (n-1)! x & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (3)$$

wo K eine gewisse Konstante ist. Wir sehen also, dass $H_n(x)$ einer *symmetrischen* Determinante proportional ist. Da ausserdem x in den Gliedern nur *linear* vorkommt, kann man die Determinante auffassen als die *Diskriminante eines Büschels quadratischer Formen*. Die Gleichung $H_n(x)=0$ hat also den Charakter einer s.g. λ - oder *säkularen Gleichung*. Stellen wir die Variablen der quadratischen Formen durch X_i ($i=1, 2, \dots, n$) vor, dann ist $H_n(x)$ proportional der Diskriminante von:

$$Q_1 + xQ_2,$$

wo

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &\equiv 2 \sum_{i=1}^{n-1} 2^i \cdot i! X_i X_{i+1} \\ Q_2 &\equiv \sum_{i=1}^n 2^i \cdot (i-1)! X_i^2 \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (4)$$

Einem in der analytischen Geometrie und in der Theorie der kleinen Schwingungen oft benutzten Satze zufolge, hat die Gleichung

$$|Q_1 + xQ_2| = 0$$

in dem Fall, dass eine der beiden quadratischen Formen *positiv definit* ist, immer nur reelle und sämtlich verschiedene Wurzeln. Bei uns ist Q_2 positiv definit. Wir haben also:

Die Nullstellen von $H_n(x)$ sind sämtlich reell und verschieden.

Es handelt sich jetzt darum, eine obere Grenze für die Nullstellen abzuleiten. Wir betrachten dazu die Funktion:

$$G_n(x) \equiv H_n(x+p),$$

wo p eine konstante positive Zahl ist. Aus dem Vorhergehenden folgt, dass $G_n(x)$ der Diskriminante des Büschels

$$K_1 + xK_2$$

proportional ist, wo

$$\left. \begin{aligned} K_1 &\equiv Q_1 + pQ_2 \equiv p \sum_1^n 2^i \cdot (i-1)! X_i^2 + 2 \sum_1^{n-1} 2^i \cdot i! X_i X_{i+1} \\ K_2 &\equiv Q_2 \equiv \sum_1^n 2^i \cdot (i-1)! X_i^2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Wir knüpfen jetzt an einen andren Satz über die säkulare Gleichung

an, denjenigen nämlich, welcher besagt, dass ihre Wurzeln *sämtlich negativ* sind, wenn *beide* quadratischen Formen positiv definit sind.

Die Nullstellen von $G(x)$ sind also sämtlich negativ, falls K_1 positiv definit ist. Oder: *ist p eine solche Zahl, dasz die quadratische Form*

$$K_1 \equiv p \sum_1^n 2^i \cdot (i-1)! X_i^2 + 2 \sum_1^{n-1} 2^i \cdot i! X_i X_{i+1}$$

positiv definit ist, dan sind sämtliche Nullstellen von $H_n(x)$ kleiner als p .

Um also Ungleichungen

$$x_n < p$$

zu finden, werden wir eine hinreichende Bedingung für p ableiten müssen, wobei K_1 positiv definit wird.

3. Zu diesem Zwecke führen wir zuerst die Form K_1 in eine einfachere Gestalt über, indem wir die Variablen X_i linear transformieren. Der positiv definite Charakter der Form ist dieser Transformation gegenüber invariant. Wir setzen

$$X_i = \{2^i \cdot p \cdot (i-1)!\}^{-\frac{1}{2}} Y_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \dots \quad (1)$$

und bekommen dann'

$$K_1 \equiv \sum_1^n Y_i^2 + 2 \sum_1^{n-1} \left(\frac{i}{2p^2} \right)^{\frac{1}{2}} Y_i Y_{i+1} \dots \dots \quad (2)$$

Die Form K_1 ist von verhältnismässig einfacher Art, indem in ihr neben den rein quadratischen Gliedern, welche alle denselben Koeffizienten haben, nur solche gemischten Glieder vorkommen, welche zwei Variablen enthalten, deren Indizes auf einander folgen. Durch diesen Umstand ist es möglich, die Bedingung für das Definitsein durch eine Reihe einfacher Bedingungen zu ersetzen, jede von der Art, welche bei einer binären Form auftritt.

Wir verfahren nun folgenderweise. Die Koeffizienten der quadratischen Glieder werden jeder als die Summe von zwei nicht negativen Zahlen geschrieben:

$$Y_i^2 = k_i Y_i^2 + (1 - k_i) Y_i^2 \quad (i=1, 2, \dots, n) \dots \quad (3)$$

wo

$$0 \leq k_i \leq 1.$$

Man bekommt dann

$$K_1 \equiv \sum_1^{n-1} \left\{ (1 - k_i) Y_i^2 + 2 \left(\frac{i}{2p^2} \right)^{\frac{1}{2}} Y_i Y_{i+1} + k_{i+1} Y_{i+1}^2 \right\} \dots \quad (4)$$

Eine hinreichende Bedingung für das Positivdefinitsein von K_1 lautet also:

$$(1 - k_i) k_{i+1} \geq \frac{i}{2p^2} \quad (i=1, \dots, (n-1), \dots) \quad (5)$$

woraus eine gewisse Grenze für p folgt. Diese hängt also von den Konstanten

k_i ab, und durch eine geeignete Wahl für diese Zahlen wird man die Abschätzung verbessern können.

Wir werden sehen, dass eine einfache Annahme für k_i schon ein befriedigendes Resultat gibt. Setzen wir nämlich

$$k_n = 1, \quad k_i = \frac{1}{2} \quad (i = 1, 2, \dots, (n-1))$$

so hat man

$$\frac{1}{2} \geq \frac{n-1}{2p^2} \quad , \quad \frac{1}{4} \geq \frac{i}{2p^2} \quad (i = 1, \dots, (n-2)) \quad \dots \quad (6)$$

woraus hervorgeht

$$p^2 \geq \begin{cases} 2(n-2) \\ n-1 \end{cases}.$$

Die quadratische Form K_1 ist (für $n \geq 3$) also gewiss positiv definit, wenn

$$p^2 \geq 2n-4.$$

Wir haben somit das Ergebnis:

Ist x_n die grösste Nullstelle von $H_n(x)$, dann ist:

$$x_n < \sqrt{2n-4} \quad (n \geq 3) \quad \dots \quad (7)$$

eine Abschätzung, welche die von WATSON und von HILLE schon übertrifft.

4. Wir treffen jetzt eine andere Wahl für die Konstanten k_i . Es sei N eine willkürliche ganze Zahl und es gelte $n > N$. Wir setzen dann:

$$\begin{aligned} k_i &= \frac{1}{2} & (1 \leq i \leq n-N) \\ k_i &= \frac{n-i+1}{2(n-i)+1} & (n-N < i \leq n-1) \end{aligned} \quad \dots \quad (1)$$

Die Bedingungen (3,5) gestalten sich dann zu

$$\frac{1}{4} \geq \frac{i}{2p^2} \quad (1 \leq i < n-N) \quad \dots \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{N}{2N-1} \geq \frac{n-N}{2p^2}$$

$$\frac{(n-i)^2}{4(n-i)^2-1} \geq \frac{i}{2p^2} \quad (n-N < i \leq n-1).$$

K_1 wird also positiv definit sein, wenn p den folgenden Ungleichungen genügt:

$$p^2 \geq 2i \quad (1 \leq i < n-N) \quad \dots \quad (a)$$

$$p^2 \geq \frac{2N-1}{N} (n-N) \quad \dots \quad (b)$$

$$p^2 \geq \frac{4(n-i)^2-1}{(n-i)^2} \cdot \frac{i}{2} \quad (n-N < i \leq n-1) \quad \dots \quad (c)$$

a) und b) sind befriedigt, wenn

$$p^2 \geq 2(n-N) \quad \dots \quad (a')$$

Der Ausdruck

$$\frac{4(n-i)^2 - 1}{(n-i)^2} = 4 - \frac{1}{(n-i)^2},$$

welcher im rechten Glied von (γ) steht, wird grösser, wenn $(n-i)$ zunimmt; er ist also höchstens $4 - \frac{1}{N^2}$; (γ) wird mithin Genüge geleistet, wenn

$$p^2 \geq \left(2 - \frac{1}{2N^2}\right)n \quad \dots \quad (γ')$$

Nun ist aber, von einem gewissen n an, das rechte Glied von (a') grösser als dasjenige von (γ'); oder wenn $p^2 \geq 2(n-N)$, so ist von einem gewissen von N abhängigen Wert für n an, die quadratische Form K_1 positiv definit. Wir haben also den Satz:

Von einem gewissen n an ist

$$x_n < \sqrt{2n-d}, \quad \dots \quad (4)$$

wo d eine willkürliche Zahl ist.

5. Die Differenz $2n-x^2$ übersteigt also bei wachsendem n jede endliche Zahl. Wir wollen die Ordnung der Steigung in Bezug auf n untersuchen. Wir setzen dazu:

$$k_i = \frac{n-i+1}{2(n-i)+1} \quad (1 \leq i \leq n-1) \quad \dots \quad (1)$$

Die Bedingungen (3; 5) werden dann:

$$\frac{(n-i)^2}{4(n-i)^2 - 1} \geq \frac{i}{2p^2} \quad \dots \quad (2)$$

K_1 ist also positiv definit, wenn

$$p^2 \geq \frac{4(n-i)^2 - 1}{(n-i)^2} \cdot \frac{i}{2} = 2i - \frac{i}{2(n-i)^2} \quad \dots \quad (3)$$

Die Ableitung nach t der Funktion

$$2t - \frac{t}{2(n-t)^2} \quad \dots \quad (4)$$

verschwindet, wenn

$$4(n-t)^3 = n+t$$

oder

$$(n-t)^3 + \frac{1}{4}(n-t) - \frac{1}{4}n = 0.$$

Diese Gleichung hat eine reelle Wurzel für $(n-t)$, welche offenbar das Maximum von (4) anweist. Diese Wurzel ist kleiner als $\left(\frac{n}{2}\right)^{1/3}$ (dem sie sich nähert bei wachsendem n), aber für $n > 1$ ist sie grösser als $\left(\frac{n}{3}\right)^{1/3}$.

Die Funktion (4) und damit die rechte Seite von (3) ist also kleiner als

$$2n - 2\left(\frac{n}{3}\right)^{1/3}$$

Wir finden also die Ungleichung:

$$x_n < \sqrt{2n - 2 \cdot 3^{-1/3} \cdot n^{1/3}} \quad \dots \quad (5)$$

6. Wir leiten mit der obigen Methode noch eine untere Grenze für x_n ab. Von HILLE röhrt eine Ungleichung folgender Form her:

$$x_n > \sqrt{2n - Cn^{2/3}} \quad \dots \quad (1)$$

wo C eine konstante Zahl ist. Der HILLESche Beweis gründet sich auf eine Eigenschaft der oszillierenden Lösungen linearer Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Wir zeigen, dass der Exponent $2/3$ zu $1/2$ herabgedrückt werden kann.

Wir stellen die Behandlung des Kettenbruches m_i voran, welchen wir folgenderweise definieren:

$$m_1 = 0 \quad m_{i+1} = \frac{1}{a(1-m_i)} \quad a > 0 \quad \dots \quad (2)$$

Wenn $i \rightarrow \infty$, so konvergiert m_i wenn $a \geq 4$ und zwar zu

$$m_\infty = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{a}}; \quad \dots \quad (3)$$

ist $a < 4$, so findet Divergenz statt. Man hat

$$m_{i+1} - m_i = \frac{1}{a(1-m_i)} - m_i = \frac{\left(m_i - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{4}\right)}{1-m_i} \quad \dots \quad (4)$$

Hieraus geht hervor: wenn $a < 4$, dann ist $m_{i+1} - m_i > 0$, so lange $m_i < 1$. Bei wachsendem i nimmt m_i zu, wenn m_i den Wert 1 noch nicht überschritten hat. Die Zunahme ist, wenn i um eins zunimmt, je mindestens $\frac{1}{a} - \frac{1}{4}$.

Ist also

$$s \geq \frac{4a}{4-a},$$

dann hat die Reihe

$$m_1, m_2, \dots, m_s,$$

wenigstens ein Glied, das > 1 .

Nach diesem Hilfssatz greifen wir auf die Behandlung der quadratischen Form K_1 zurück. Wir machen für die Konstanten k_i folgende Annahmen:

$$k_1 = 0, (1 - k_i) k_{i+1} = \frac{i}{2p^2}, \dots \quad (5)$$

d.h. wir nehmen in den Bedingungen (3; 5) immer das Gleichheitszeichen. Die k_i sind dann so scharf wie möglich bestimmt. Wenn in der auf diese Weise definierten Reihe eine Zahl > 1 vorkommt, dann ist K_1 gewiss nicht positiv definit. Die Zahlen k_i hängen von p ab; wir setzen

$$p^2 < (2 - v)t \quad \dots \quad (6)$$

wo $0 < v < 2$ und t eine vorläufig unbestimmt gelassene ganze Zahl $< n$ ist.

Man hat nun

$$k_t > 0, (1 - k_{t+j}) k_{t+j+1} > \frac{1}{2(2-v)} \quad \dots \quad (7)$$

Hieraus folgt

$$k_{t+j} > m_{j+1} \quad \dots \quad (8)$$

wenn die Zahlen m_i den Gleichungen

$$m_1 = 0, (1 - m_i) m_{i+1} = \frac{1}{2(2-v)} \quad \dots \quad (9)$$

genügen.

Die Zahlen m_i bilden aber eine Reihe der Art, wie wir sie in dem Hilfssatz betrachtet haben, und zwar eine wo $\alpha = 2(2-v) < 4$.

Der Ausdruck $\frac{4a}{4-a}$ wird hier zu $\frac{4(2-v)}{v} < \frac{8}{v}$.

In der Reihe

$$m_1, m_2, \dots, m_l$$

mit $l \geq \frac{8}{v}$, kommt also gewiss eine Zahl > 1 vor; um so mehr ist dieses der Fall in der Reihe

$$k_t, k_{t+1}, \dots, k_{t+l}.$$

K_1 ist also gewiss nicht positiv definit, wenn

$$t + l \leq n,$$

welche Ungleichung nach Substitution übergeht in

$$p^2 < (2 - v) \left(n - \frac{8}{v} \right).$$

Für die Nullstelle x_n gilt also

$$x_n^2 \geq (2 - v) \left(n - \frac{8}{v} \right) \dots \dots \dots \quad (10)$$

Das Maximum der rechten Seite wird angenommen für $v = 4n^{1/2}$, woraus hervorgeht

$$x_n^2 > 2n - 8n^{1/2} \dots \dots \dots \quad (11)$$

Wir haben also folgendes Resultat:

Ist x_n die grösste Nullstelle des Hermiteschen Polynomes $H_n(x)$, so hat man:

$$\sqrt{2n - C_1 n^{1/2}} < x_n < \sqrt{2n - C_2 n^{1/2}}.$$

wo C_1 und C_2 konstante Zahlen sind.

7. Wir haben schon die Bemerkung gemacht, dass die obige Methode rein-algebraischer Natur ist.

Die wiederholte Anwendung der Eigenschaften der säkularen Gleichung zweier definiten quadratischen Formen ist nicht von wesentlicher, nur von praktischer Bedeutung. Denkt man sich die Eigenschaften z. B. mittels des STURMSchen Theorems bewiesen, so erscheint die Anwendung lediglich als ein Mittel den Beweis kürzer zu redigieren.

Die Anwendbarkeit der Methode ist übrigens nicht auf die Hermiteschen Polynome beschränkt. Das Nullstellenintervall verwandter Polynome, welche ebenfalls durch eine gewisse Rekursionsformel definiert werden können, vor allem die von LEGENDRE und von LAGUERRE, kann man in analoger Weise untersuchen.

Hydrodynamics. — *A remark on a formula for the resistance experienced by a body in a fluid, given by OSEEN and ZEILON.* By J. M. BURGERS. (Mededeeling N°. 15 uit het Laboratorium voor Aero- en Hydrodynamica der Technische Hoogeschool te Delft). (Communicated by Prof. P. EHRENFEST).

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

§ 1. One of the most interesting results which can be deduced from OSEEN's hydrodynamical theory is the relation between the resistance W experienced by a body in a current of fluid of velocity V , and the inflow Q in the wake behind it:

$$W = \varrho V Q \quad \dots \quad (1)$$

(ϱ being the density of the fluid).¹⁾ This relation is a consequence of the circumstance that the solution of OSEEN's equations:

$$\left. \begin{aligned} \varrho \left(\nu \Delta u_i - V \frac{\partial u_i}{\partial x_1} \right) &= \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} - Y_i \\ \sum_j \frac{\partial u_j}{\partial x_j} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (2)$$

can be separated into two parts as follows:²⁾

$$u_i = v_i + \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad \dots \quad (3)$$

Here φ is a potential (which, however, is not a solution of LAPLACE's equation), whereas the v_i represent a motion with vorticity. The v_i exist only in the wake behind the body, and are determined by the formulae:

$$v_i = \frac{1}{4 \pi \varrho \nu} \iiint d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \frac{e^{-s}}{r} Y_i \quad \dots \quad (4)$$

¹⁾ The theorem has been enunciated by various authors, see f.i. N. FILON, Proc. Roy. Soc. (A) 118, p. 7, 1926; further J. M. BURGERS, Proc. Acad. Amst. 31, p. 433, 1928 and especially S. GOLDSTEIN, Proc. Roy. Soc. A 123, p. 216, 1929 and a subsequent paper by the same author, to be published soon. The present note has come out of a correspondence with Dr. GOLDSTEIN on this subject.

²⁾ Comp. C. W. OSEEN, Hydrodynamik (Leipzig, 1927). — The notation in the present paper is the same as that used in a former one, Proc. Acad. Amst. 32, p. 1278, 1929. The variables u_i denote the components of the velocity of the field that by the action of the "forces" Y_i is superposed on the general motion of the fluid with the velocity V parallel to the x_1 -axis.

In this expression ν represents the kinematical viscosity; further:

$$s = k(r - x_1 + \xi_1), \text{ where } k = V/2\nu, \quad r = \sqrt{\sum (x_j - \xi_j)^2};$$

the Y_i are to be considered as functions of the ξ_i .

When we suppose that the Y_i are zero everywhere outside of a region of limited extension, then we have for values of x_1 , lying sufficiently far downstream of this region:

$$\iint dx_2 dx_3 v_i = \frac{1}{\varrho V} \iiint d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 Y_i \quad \dots \quad (5)$$

When we consider the case $i = 1$, then the integral on the left hand side of this equation represents the inflow in the wake, taken with the opposite sign.

Now in eq. (2) the Y_i represent the sum of the real or exterior forces X_i , acting on the fluid, and the "apparent" or "interior" forces y_i , which express the influence of the quadratic terms of the equations of hydrodynamics:

$$Y_i = X_i + y_i = X_i - \varrho \sum_j u_j \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \dots \quad (6)$$

As we may write:

$$y_i = -\varrho \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (u_j u_i) + \frac{1}{2} \varrho \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_j u_j^2 \right) \quad \dots \quad (6')$$

we have:

$$\iiint d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 y_i = 0 \quad \dots \quad (7)$$

(supposing that the quantities y_i tend to zero sufficiently fastly, when we go away to great distances), and so:

$$\iiint Y_i d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \iiint X_i d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = F_i \quad \dots \quad (8)$$

where the F_i represent the components of the resultant of the exterior forces.

All these remarks refer to the case of a field of unlimited extension. In order to apply them to the case of the motion along a body, we shall imagine the body to be taken out of the field, and to be replaced by fluid at rest. At the same time we introduce a system of forces, acting in the points that were formerly occupied by the surface of the body, and chosen in such a way, that they exactly represent the influence which the body exerted on the fluid. When the motion of the fluid in the neighbourhood of the body is given, such a system of forces can be determined by means of equations (2) from the discontinuities, which the motion of the fluid shows at this surface. We shall not inquire into the nature of this system of forces, as all that we want is that the resultant of these forces is equal and opposite to the resistance expe-

rienced by the body. Then formula (5), combined with (8), at once leads to formula (1).

§ 2. Now OSEEN and ZEILON have given a formula for the resistance which applies to the case of very small viscosity (very high REYNOLDS' numbers), and which shows a different form:¹⁾

$$W = \frac{1}{2} \rho \iint dx_2 dx_3 v^2 \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

Here v represents the value of v_1 in the cylindrical part of the wake which extends immediately behind the body; it is a function of x_2 and x_3 only. The formula is demonstrated for the case of two-dimensional motion, but the demonstration can be extended to the case of a body having rotational symmetry about the x_1 -axis. As the inflow in the wake is given by:

$$Q = - \iint dx_2 dx_3 v \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

formula (1) seems to be not applicable to this case.

The object of the present note is to show that the origin of this discrepancy is to be found in the circumstance, that formula (9) is derived from an integration of the pressure p over the surface of the body, and that in the calculation of p from the quantity q , which occurs in equations (2), terms of the second degree in the u_i have been taken into account. In fact leaving aside the hydrostatical part of the pressure, we have:

$$p = q - \frac{1}{2} \rho \sum u_j^2 \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

The determination of the field of flow on the other hand is based wholly upon the application of the reduced equations, from which all quadratic terms have been omitted.

In order to study this point more closely we may investigate by which system of forces the motion, calculated by ZEILON, could be held up when the body was absent and was replaced by fluid at rest.

We shall restrict ourselves to the case of two-dimensional motion. Then the solution of equations (2) may be written as follows:²⁾

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= \frac{1}{2\pi\rho V} \iint d\xi_1 d\xi_2 \left[Y_1 \left\{ \frac{V}{\nu} \varepsilon - \frac{\partial}{\partial x_1} (\lg r + \varepsilon) \right\} - Y_2 \frac{\partial}{\partial x_2} (\lg r + \varepsilon) \right] \\ u_2 &= \frac{1}{2\pi\rho V} \iint d\xi_1 d\xi_2 \left[-Y_1 \frac{\partial}{\partial x_2} (\lg r + \varepsilon) + Y_2 \frac{\partial}{\partial x_1} (\lg r + \varepsilon) \right] \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

¹⁾ N. ZEILON, K. Sv. Vet. Akad. Handl. Ser. 3, Bd. 1, 1923; C. W. OSEEN, Hydrodynamik, p. 294 (the formula mentioned at p. 316 has to be corrected).

²⁾ C. W. OSEEN, Hydrodynamik, p. 37. $K_0(x)$ is a Bessel function of the second kind, which also is denoted by $\frac{i\pi}{2} H'_0(ix)$.

where :

$$r = \sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (x_2 - \xi_2)^2}, \quad \varepsilon = e^{k(x_1 - \xi_1)} K_0(kr), \quad k = V/2\nu.$$

When the value of REYNOLDS' number $R = VD/\nu$ (D being the diameter of the body) is sufficiently high, we may replace these formulae by the following approximations: ¹⁾

$$u_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + v, \quad u_2 = \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (13)$$

where the potential φ is determined by:

$$\varphi = \frac{1}{2\pi\nu V} \iint d\xi_1 d\xi_2 \left[-Y_1 \lg r + Y_2 \operatorname{arctg} \frac{x_2 - \xi_2}{x_1 - \xi_1} \right] \quad \dots \quad (14)$$

while v has the value:

$$v = \frac{1}{\varrho V} \int_{-\infty}^{x_1} d\xi_1 Y_1 \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (15)$$

These expressions can be used in all parts of the field, except at distances downstream of the region where the forces Y_i are supposed to act, of about the order $10^{-5} RD$ and greater, as at such distances the diffusion of the vorticity in consequence of the viscosity may no longer be neglected. We shall come back to this point afterwards; presently we shall consider only those parts of the field that are not lying at such distances downstream.

Then we may say that, as far as the potential φ is concerned, every force Y_1 may be considered as the seat of a (negative) source of strength $-Y_1/\varrho V$, and every force Y_2 as the seat of a vortex of strength $+Y_2/\varrho V$. Formula (15) moreover shows that downstream from the region where the forces are applied, v is independent of x_1 ; upstream of this region it is zero.

§ 3. Now the solution obtained by OSEEN for the motion along a

¹⁾ In order to justify these approximations we remark that for positive values of x_1 and for $|x_2 - \xi_2| > DV\sqrt{4Mx_1/RD}$ (or in the case of very small values of x_1 , when $|x_2 - \xi_2| > 2MD/R$) the function ε vanishes as e^{-M} . Hence, when x_1 lies below the limit mentioned in the text, we may write for any function $f(\xi_2)$, which is sufficiently continuous:

$$\int d\xi_2 f(\xi_2) \varepsilon \approx f(x_2) \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi_2 \varepsilon = \frac{2\pi\nu}{V} f(x_2).$$

Hence from all the terms containing the function ε only that one has to be taken into account which is multiplied by V/ν . For negative values of x_1 the function ε vanishes very fastly.

body in the case of high REYNOLDS' numbers has just the same form (13), were φ and v are determined by the conditions:¹⁾

$$\Delta \varphi = 0 \quad \text{in the whole field} \quad \dots \quad (16^a)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} + V \cos(nx_1) = 0 \quad \begin{array}{l} \text{at the front surface} \\ \text{of the body} \end{array} \quad \dots \quad (16^b)$$

$$\left. \begin{array}{l} V + \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + v = 0 \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} = 0 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{at the back of the body} \\ \dots \end{array} \quad \begin{array}{l} (16^c) \\ (16^d) \end{array}$$

$$\varphi = 0 \quad \text{at infinity} \quad \dots \quad (16^e)$$

In order to determine the magnitude of the forces Y_i necessary to produce this motion, we shall consider the field of flow determined by the potential φ only, and completed in the interior of the body by a motion with the velocity $-V$ parallel to the x_1 -axis. (It has to be kept in mind, that in our equations the quantities u_i represent the motion that has to be superposed on the general velocity V of the fluid in the positive direction of the x_1 -axis; when we leave out this velocity everywhere, we get the velocity $-V$ in the interior of the space occupied by the body).

It is to be seen from (16^b), (16^c), (16^d) that along the front surface of the body the field so determined presents a discontinuity of the tangential component of the velocity, but not of the normal component, whereas along the back surface both components are discontinuous. We thus may regard this surface as the seat of a system of vortices and of sources. Calling β the strength of the sources per unit length, γ the vorticity per unit length, and denoting an element of the circumference by ds (measured in the counterclockwise direction), we have the following relations:

$$\text{along the front surface: } \beta = \frac{\partial \varphi}{\partial n} + V \cos(nx_1) = 0 \quad \dots \quad (17^a)$$

$$\gamma = \frac{\partial \varphi}{\partial s} - V \sin(nx_1) \quad \dots \quad (17^b)$$

$$\text{along the back surface: } \beta = -v \cos(nx_1) \quad \dots \quad (17^c)$$

$$\gamma = +v \sin(nx_1) \quad \dots \quad (17^d)$$

In consequence of what has been said in § 2 we see that the motion in the absence of the body could be obtained by applying a system of forces, acting in the points of the surface and determined by the equations:

$$Y_1 = -\beta \varrho V, \quad Y_2 = +\gamma \varrho V \quad \dots \quad (18)$$

where the intensities Y_1 , Y_2 are referred to unit length.

¹⁾ C. W. OSEEN, Hydrodynamik, p. 271. See also Proc. Acad. Amst. 31, p. 433, 1928.

The resultant of this system of forces, taken along the axis of x_1 , has the value:

$$-W = \int ds Y_1 = \varrho V \int ds v \cos(nx_1) = -\varrho V Q \dots \quad (19)$$

in accordance with formula (1).

§ 4. Thus far we have limited ourselves to the linear equations. Now we shall pass over to a consideration of the terms of the second degree. In order to obtain these terms we have to introduce the "interior" forces y_i , the components of which in our case are given by the expressions:

$$y_1 = +\varrho u_2 w, \quad y_2 = -\varrho u_1 w. \dots \dots \dots \quad (20)$$

where w denotes the vorticity, present in the real motion (that is, in the motion which is obtained, when to the field described in § 3, is added the velocity v in the wake).

Vortex motion is present (a) at the surface of the body, (b) in the wake.

We begin with the "interior" forces arising from the vortex layer at the surface of the body. At the front side the intensity of this layer is determined by the quantity γ , given in eq. (17^b); at the back side the intensity is zero, as in the motion that results from the combination of the field determined by φ with the velocity v , no discontinuities occur at the back side. So we have to consider the front side only. When we integrate the expressions (20) over the thickness of this layer, we get for the intensities of the forces per unit length:

$$\bar{y}_1 = \frac{1}{2} \varrho \gamma \{ (u_2)_e + (u_2)_i \} = \frac{1}{2} \varrho \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \dots \dots \dots \quad (21^a)$$

$$\bar{y}_2 = -\frac{1}{2} \varrho \gamma \{ (u_1)_e + (u_1)_i \} = \frac{1}{2} \varrho \gamma \left(V - \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right) \dots \quad (21^b)$$

(the indices e , i respectively refer to the exterior and to the interior side of the surface of discontinuity).

The interior forces exert just the same influence on the field as the real or exterior forces do. Now as we have said, we may consider the Y_i as representing the total forces; hence when we write:

$$Y_1 = X_1 + \bar{y}_1, \quad Y_2 = X_2 + \bar{y}_2 \dots \dots \dots \quad (22)$$

the quantities X_1 , X_2 will represent the components of the forces that have to be applied by exterior means.

We calculate the resultant of the forces \bar{y}_1 . Making use of (17^b) and (16^b), we obtain:

$$\int \bar{y}_1 ds = \frac{1}{2} \varrho \int ds \left[\left(V + \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \right)^2 \right] \cos(nx_1).$$

This integral can be calculated as follows.¹⁾ Firstly we extend it along

¹⁾ Comp. N. ZEILON, i.e. p. 17, and C. W. OSEEN, Hydrodynamik, p. 295.

the whole circumference of the body, which adds to it the amount: $\frac{1}{2}\varrho\int dx_2 v^2$. When we write: $\Phi = Vx_1 + \varphi$, our integral takes the form:

$$\frac{1}{2}\varrho\int dx_2 \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)^2 \right],$$

where the integration still has to be performed in the counterclockwise direction. To this integral we add the quantity:

$$-\varrho\int \left[dx_2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right)^2 - dx_1 \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right] = -\varrho\int dx_2 v^2.$$

Our integral now becomes:

$$-\frac{1}{2}\varrho\int \left[dx_2 \left\{ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right)^2 - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)^2 \right\} - 2 dx_1 \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right].$$

The latter expression represents the real part of the integral:

$$\frac{1}{2}i\varrho\int dz \left(\frac{d\chi}{dz} \right)^2,$$

where $z = x_1 + ix_2$ and χ denotes the complex potential related to Φ . As at infinity we have the expansion:

$$\chi = Vz + \frac{Q}{2\pi} \lg z + \dots$$

the value of the complex integral becomes: $-\varrho VQ$. From this we easily obtain:

$$\int y_1 ds = -\varrho VQ + \frac{1}{2}\varrho\int dx_2 v^2 \dots \dots \dots \quad (23)$$

Now we can calculate the resultant of the exterior forces X_1 . Using (19) and (23) we obtain:

$$-W' = \int ds X_1 = -\frac{1}{2}\varrho\int dx_2 v^2 \dots \dots \dots \quad (24)$$

This is ZEILON's result, quoted before (form. (9)).

It is not difficult to ascertain that the resultant of the forces X_1 and X_2 at every point stands perpendicular to the surface of the body, and represents the pressure, calculated from formula (11), supposing the additive constant that occurs in the expressions for q and p is chosen in such a way, that the pressure at infinity has the value $-\frac{1}{2}\varrho V^2$.¹⁾

§ 5. We have seen how ZEILON's formula can be obtained by a

¹⁾ This also applies to the back side of the body, where $X_1 = Y_1$, $X_2 = Y_2$.

consideration of the "interior" (or second order) forces, acting in the points of the surface of the body.

However, forces of just the same kind arise from the vorticity that is present in the wake. These forces will have some influence on the whole field of motion. Especially the components y_1 may be considered as producing a system of (negative) sources, and hence the outflow Q at great distances from the body will have to be diminished by the amount:

$$\iint dx_1 dx_2 \frac{y_1}{\varrho V} = \frac{1}{V} \iint dx_1 dx_2 u_2 w \quad \dots \quad (25)$$

where the integration extends over the wake.

From equations (12) we obtain the following expression for the vorticity:

$$w = \frac{1}{2\pi\varrho\nu} \iint d\xi_1 d\xi_2 \left[-Y_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} + Y_2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} \right] \quad \dots \quad (26)$$

At the same time the full expression for u_2 may be written as follows:

$$u_2 = \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} + \frac{\nu}{V} w \quad \dots \quad (27)$$

A consideration of the orders of magnitude of the two terms, occurring in the expression for w , shows us that the first term is preponderant, and that the second one may be neglected.

When we go away from the body in the direction of the positive axis of x_1 , the derivative $\partial\varphi/\partial x_2$ decreases as r^{-2} . Hence for sufficiently great values of REYNOLDS' number the integral:

$$\frac{1}{V} \iint dx_1 dx_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} w,$$

which represents the first part of (25), may be limited to that part of the wake, in which the diffusion of the vorticity is not yet appreciable. Then we may write:

$$w = -\frac{dv}{dx_2},$$

and so we get:

$$-\frac{1}{V} \iint dx_1 dx_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \frac{dv}{dx_2} = \frac{1}{V} \int dx_2 v \frac{d}{dx_2} \left(\int dx_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{V} \int dx_2 v \frac{\partial \varphi}{\partial x_1},$$

where $\partial\varphi/\partial x_1$ has to be taken at the back of the body. Using (16c) we find for the latter expression:

$$-\frac{1}{V} \int dx_2 v (V + v) = Q - \frac{1}{V} \int dx_2 v^2 \quad \dots \quad (28)$$

§ 6. In order to calculate the second part of (25), that is $\frac{\nu}{V^2} \iint dx_1 dx_2 w^2$, we make use of the approximation:

$$\varepsilon \approx \left(\frac{\pi}{2k x_1} \right)^{1/2} e^{-\frac{k(x_2 - \xi_2)^2}{2x_1}},$$

and write (compare (15) and the end of § 2):

$$\int d\xi_1 Y_1 = \varrho V v(\xi_2).$$

Then we obtain for the vorticity:

$$w = \frac{V}{2\pi\nu} \int d\xi_2 v(\xi_2) \frac{\pi^{1/2} k^{1/2} (x_2 - \xi_2)}{2^{1/2} x_1^{3/2}} e^{-\frac{k(x_2 - \xi_2)^2}{2x_1}},$$

or by means of a partial integration (writing $v'(\xi_2)$ for $dv/d\xi_2$):

$$w = -\frac{V}{2\pi\nu} \int d\xi_2 v'(\xi_2) \left(\frac{\pi}{2k x_1} \right)^{1/2} e^{-\frac{k(x_2 - \xi_2)^2}{2x_1}} \dots \quad (29)$$

Now we have to calculate:

$$\frac{1}{4\pi V} \int d\xi_2 v'(\xi_2) \int d\xi'_2 v'(\xi'_2) \int dx_1 \int dx_2 \frac{1}{x_1} e^{-\frac{k}{2x_1} [(x_2 - \xi_2)^2 + (x_2 - \xi'_2)^2]}.$$

The integration with respect to x_2 gives:

$$\frac{1}{4\pi V} \sqrt{\frac{\pi}{k}} \int d\xi_2 v'(\xi_2) \int d\xi'_2 v'(\xi'_2) \int dx_1 \frac{1}{\sqrt{x_1}} e^{-\frac{k}{x_1} \left(\frac{\xi_2 - \xi'_2}{2} \right)^2}.$$

The integration with respect to x_1 , considered separately, appears to be divergent when x_1 approaches ∞ . The whole integral, however, is convergent on account of the circumstance that both:

$$\int d\xi_2 v'(\xi_2) = 0, \text{ and: } \int d\xi'_2 v'(\xi'_2) = 0.$$

Therefore we shall write our integral:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \int d\xi_2 v'(\xi_2) \int d\xi'_2 v'(\xi'_2) \int_0^m dx_1 \frac{1}{\sqrt{x_1}} e^{-\frac{k}{x_1} \left(\frac{\xi_2 - \xi'_2}{2} \right)^2} \dots \quad (a)$$

As we have:

$$\int d\xi_2 v'(\xi_2) \int d\xi'_2 v'(\xi'_2) \int_0^m dx_1 \frac{1}{\sqrt{x_1}} = 0$$

for all values of m , we may write the expression (a) also in the form:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \int d\xi_2 v'(\xi_2) \int d\xi'_2 v'(\xi'_2) \int_0^m dx_1 \frac{1}{\sqrt{x_1}} \left[-1 + e^{-\frac{k}{x_1} \left(\frac{\xi_2 - \xi'_2}{2} \right)^2} \right] \quad (\beta)$$

In this form the integration with respect to x_1 is convergent; we have:

$$\int_0^\infty dx_1 \sqrt{\frac{1}{x_1}} \left[-1 + e^{-k \left(\frac{\xi_2 - \xi'_2}{2} \right)^2} \right] = -\sqrt{\pi k} \cdot |\xi_2 - \xi'_2|.$$

Substituting this result in (28), and making use of some partial integrations, we finally obtain:

$$\frac{v}{V^2} \iint dx_1 dx_2 w^2 = \frac{1}{2V} \int d\xi_2 v^2 \dots \dots \quad (30)$$

Adding together the amounts given in formulae (28) and (30), we get for the full value of the integral (25):

$$\frac{1}{V} \iint dx_1 dx_2 u_2 w = Q - \frac{1}{2V} \int dx_2 v^2 \dots \dots \quad (31)$$

This is exactly the opposite of the value (23), divided by ϱV , which of course is necessary, as we have proved in eq. (7) that the resultant of the whole system of "interior" forces always has the value zero.

Subtracting (31) from Q , we obtain for the corrected value of the outflow:

$$Q' = \frac{1}{2V} \int dx_2 v^2 \dots \dots \dots \quad (32)$$

Hence we have:

$$W' = \varrho V Q' \dots \dots \dots \quad (33)$$

so that the accordance with the general theorem again is established.

§ 7. One final remark has to be added to the former considerations. We have seen that in order to get ZEILON's formula for the resistance the influence of the second order terms had to be taken into account. However, we have considered their influence only partly: the "interior" forces y_1, y_2 , acting in the wake, especially those acting at distances not far from the body, will cause certain velocities at the circumference of the latter, and thus will disturb the fulfilment of the boundary conditions. So the solution is incomplete, when not a correction for this effect has been calculated, which probably will also affect the resistance.

We may summarize our considerations by saying that as soon as formula (11) is used to determine the pressure p , we introduce terms of the second degree in the u_i , and it becomes necessary to calculate quite a new solution.

This calculation, however, is beyond the scope of the present note; perhaps it may be the subject of a separate paper.

**Chemistry. — Die Komplexität des Phosphorpentoxys. I. Von A. SMITS
(nach Versuchen zusammen mit H. W. DEINUM). (Communicated
by Prof. P. ZEEMAN.)**

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

1. Es leuchtet ein, dass Körper, welche ein grosses Trocknungsvermögen besitzen, auch starke Selbsttrockner sind, d.h. wenn man solche Stoffe destilliert, so werden die aufgenommenen Spuren Wassers im Rest zurückbleiben und man wird ein äusserst trocknes Destillat erhalten. Der meist hygroskopische Stoff, den wir kennen, ist Phosphorpentoxid und wir können deshalb erwarten, dass das Destillat, welches z.B. im Hochvakuum oder in einem von P_2O_5 getrockneten Luft- oder Sauerstoffstrom erhalten wird, der meist trockne Substanz ist, welche wir kennen.

Ein Stoff, welcher nicht so stark doch auch sehr stark hygroskopisch ist, ist Schwefeltrioxyd. Auch dieser Stoff ist also ein starker Selbsttrockner und das mit grosser Fürsorge erhaltene Destillat besitzt einen hohen Grad von Trockenheit.

In Zusammenhang mit dem bekannten grossen Einfluss intensiver Trocknung auf die Reaktionsgeschwindigkeit, lag es auf der Hand zu vermuten, dass intensive Trocknung auch die Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen den verschiedenen Molekülarten, den Pseudokomponenten eines sogenannten einfachen Stoffes hemmen würde und so liess sich erwarten, dass die starken Selbsttrockner wie Schwefeltrioxyd und Phosphorpentoxid uns äusserst wichtige Erscheinungen zeigen würden. Es war nämlich sehr wahrscheinlich, dass diese Stoffe uns im Sinne der Theorie der Allotropie deutlich ihre Komplexität verraten würden, weil erwartet werden könnte, dass hier die inneren Umsetzungen zwischen den Pseudokomponenten bei nicht zu hohen Temperaturen wohl völlig, oder nahezu völlig zum Stillstand gekommen sein würden.

Wie bekannt, ist diese Erwartung bei dem Studium des Schwefeltrioxyds vollkommen bestätigt worden.

SMITS und SCHOENMAKER¹⁾ fanden, dass das vorsichtig destillierte reine Schwefeltrioxyd sehr deutlich seine Komplexität zeigt, und nach noch stärkerer Trocknung mittels Phosphorpentoxid gelang es selbst einen Teil der pseudobinären Figur festzustellen. Wir wollen auf diese Resultate nicht weiter eingehen weil hier eine Verweisung auf die Litteratur genügt. Nach dem Studium des äusserst interessanten Stoffes Schwefeltrioxyd haben wir das Phosphorpentoxid zur Hand genommen und wie erwartet wurde,

¹⁾ J. Chem. Soc. 1924, 2554; 1926, 1108; 1926, 1608.

können wir jetzt behaupten, dass dieser Stoff das Schwefeltrioxyd in Wichtigkeit noch übertrifft.

In der Literatur waren nur wenige Angaben zu finden. Sie sagte, dass die flüchtige, kristallinische Form des Phosphorpentoxys bei 250° sublimiert und sich bei 440° in eine weniger flüchtige amorphe Form umwandelt, welche bei Rotglut in ein Glas übergeht.

(GRABOWSKI, Annalen **136**, 119 (1865); THORPE und TUTTON, Journ. Chem. Soc. **57**, 369, 545 (1890); HAUTEFEUILLE und PERREY, Compt. rend. **99**, 33 (1889); TILDEN und BARNETT, Journ. Chem. Soc. **69**, 154 (1896)).

Unsere Versuche wurden ausgeführt mittels eines Quarzfederindikators. Fig. 1, nach dem JACKSONSCHEN Prinzip (Journ. Chem. Soc. **99**, 1066 (1911)). Diese Glas- und Quarzfederindikatoren haben über alle andere den grossen Vorteil, dass bei richtiger Ausführung die Nullpunktelage der Nadel selbst bei grosser Empfindlichkeit *nicht* Temperaturabhängig ist.

Um zu untersuchen ob der Apparat luftdicht war, wurde erst *D* zugeschmolzen und *E* mit einer Diffusionspumpe verbunden; wenn dieses der Fall war, so wurde, nachdem bei *D* zwei Hähne angeschmolzen waren, der Apparat mittels eines Gemisches von Chromsäure und Salpetersäure gereinigt und in einem trocknen, reinen Sauerstoffstrom getrocknet und hoch geglüht.

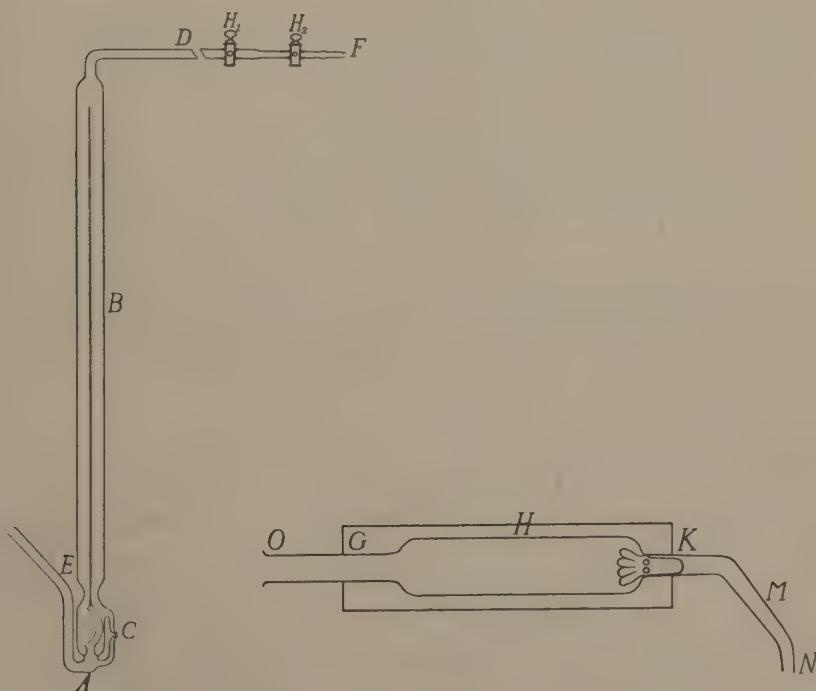


Fig. 1.

Fig. 2.

Dann wurde der Apparat an das Quarzdestillationsrohr, welches eine Länge von 75 cm und einen Durchmesser von 2.5 cm hat, in einem getrockneten Sauerstoffstrom angeschmolzen.

Dieses Destillationsrohr, welches in Fig. 2 verzeichnet worden ist, hat einen weiteren Teil *H* und einen engeren Teil *K*.

In diesem engeren Teil befindet sich ein Glas-Stöpsel mit Stachel versehen um zu erreichen, dass er niemals Gasdicht abschliessen kann und doch verhindert, dass unreines Phosphorpentoxyd während der Füllung des Destillationsrohres in den Teil *M* gelangt.

Das Destillationsrohr wird in einen elektrischen Ofen gebracht und der nach unten gebogene Teil *N* an das Rohr *E* des Dampfspannungsapparates (Fig. 1) in einem reinen, trocknen Sauerstoffstrom angeschmolzen.

Das Rohr *F* wurde dann mittels eines kurzen Kautschukrohres mit einem *U*-Rohr mit P_2O_5 und einer Waschflasche mit H_2SO_4 verbunden. Das freie Ende *O* des Destillationsrohres wurde darauf mittels eines Kautschukstöpsels an einen Apparat angeschlossen, welcher einen Sauerstoffstrom lieferte. Dieser war beim Durchleiten durch ein auf 500° erhitzen Platinabest enthaltendes Quarzrohr, von den letzten Spuren Wasserstoff und darauf durch zwei Spiralwaschfläschen mit konzentrierter Schwefelsäure und zwei 1 Meter langen Türme mit Glas und Phosphorpentoxyd von Wasserdampf befreit.

Während der Sauerstoffstrom durch das Destillationsrohr und den Dampfspannungsapparat strömte, wurden diese beiden Teile längere Zeit mittelst zwei grosser Teklu-brenner bis zum Rotglut geglüht. Nach Abkühlung in dem reinen, getrockneten Sauerstoffstrom wurde das Destillationsrohr möglichst rasch mit dem Englischen Phosphorpentoxyd gefüllt (HOPKIN und WILLIAMS, London). Diese Füllung geschah in der Weise, dass ein Glasrohr in der Flasche mit P_2O_5 gepresst, und das aufgenommene Oxyd mittelst eines Glasstabes wieder heraus gedrückt wurde, eine sehr einfache Methode, welche bei H. B. BAKER in London seit Jahren angewandt wird.

Nach dieser Füllung wurde das Destillationsrohr wieder mit dem Sauerstoff-apparat verbunden und während die Durchströmungsgeschwindigkeit drei Blasen oder 0.35 cc pro Sekunde betrug, wurde der elektrische Ofen auf 270° erhitzt. Während dieser Periode wurde der Dampfspannungsapparat nochmals hoch geglüht.

Das sublimierte Phosphorpentoxyd, dass sich bei Analyse *vollkommen* frei von niedrigeren Oxyden erwies, setzt sich in *M* ab und weil dieser Teil nach unten gebogen ist, kann man das ziemlich grob kristallisierte P_2O_5 durch Klopfen in den Dampfspannungsapparat treten lassen. Auch kann man das destillierte P_2O_5 mit einem Teklu-brenner vorsichtig erwärmen und auf diese Weise das P_2O_5 nochmals verflüchtigen und in den Dampfspannungsapparat hinein destillieren.

In dem letzten Fall bekommt man in diesem Apparat äusserst fein kristallisiertes P_2O_5 .

Nach der Füllung wurde E abgeschmolzen, F mit der Diffusionspumpe verbunden und während das Gefäß mit P_2O_5 auf 100° erhitzt wurde, bis auf 10^{-6} mm Hg evakuiert. Dann wurde die Brücke C durchgeschmolzen und der Dampfspannungsapparat in einen speziell für diese Untersuchungen gebauten Ofen gestellt. Dieser Ofen war ein eiserner Zylinder von 10 cm Wanddicke und ebenso 10 cm Bodendicke. Die Öffnung war 60 cm tief und hatte einen Durchmesser von 48 mm. Um den Zylinder war eine Asbestschicht von 6 mm Dicke angebracht und um diese war ein Ni-chromdraht gewickelt. Dies alles war durch eine Asbestschicht von 10 cm Dicke gut isoliert. Dieser Ofen zeigte über eine Strecke von ± 10 cm eine auf innerhalb 1° konstante Temperatur.

Nachdem der Nullpunkt von der Nadel der Glasfeder fixiert, das Rohr F mit einem geschlossenen Quecksilbermanometer und eine Vorrichtung zur Druckregulierung verbunden und ein kalibriertes Thermoelement neben dem Dampfdruckapparate in dem Ofen aufgestellt worden war, konnte mit den Dampfdruckmessungen angefangen werden.

2. Es muss hier sofort bemerkt werden, dass SMITS und RUTGERS fanden dass die Dampfdruckkurve des oben beschriebenen durch Destillation erhaltenen Präparates nur bis zu ein paar Grade oberhalb 400° gemessen werden kann, weil diese Form sich dann in eine andere bei dieser Temperatur sehr wenig flüchtig umwandelt.

SMITS und RUTGERS fanden nun ein höchst eigenartiges Verhalten, (J. Chem. Soc. 125, 2573, 1924) welches sofort recht deutlich hervortritt, wenn man das P, T -diagramm, Fig. 3, für den Fall von Monotropie herbeiführt.

Dieses Diagramm zeigt, dass der Dampfdruck der stabilen Modifikation bei der Tripelpunktstemperatur höher ist als der höchste Dampfdruck der festen metastabilen Modifikation, d.h. als der Dampfdruck dieser Modifikation bei ihrem Tripelpunkt.

Die Notwendigkeit dieser Lage kann thermodynamisch bewiesen werden für den Fall einer einfachen Substanz, oder wie man sich jetzt etwas allgemeiner und zugleich vorsichtiger ausdrucken kann, für den Fall die Substanz

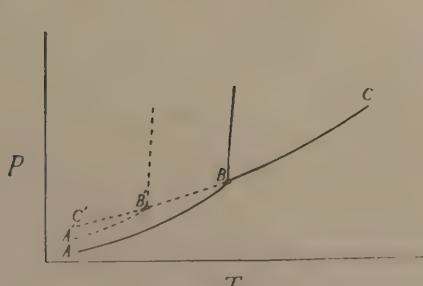


Fig. 3.

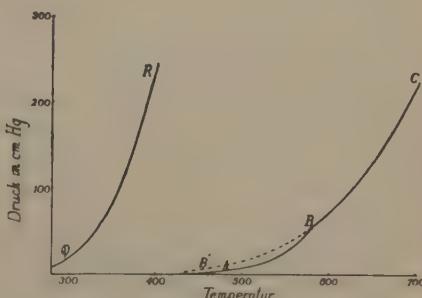


Fig. 4.

wirklich nur aus einer Komponente besteht oder sich wie eine Substanz einer Komponente verhält.

Statt dieses Diagramms wurde nun von SMITS und RUTGERS folgendes gefunden (schematisch in Fig. 4 angegeben).

Die Dampfdruckkurve der flüchtigen Form ist hier angegeben durch die Linie QR und diejenigen für die stabile, feste und flüssige Modifikationen durch die Kurven AB und BC .

Die Dampfdruckkurve der flüchtigen Form erreichte bei 400° den Druck von 4 Atm. während die Schmelzung der stabilen Modifikation bei 563° und 55 cm Hg auftrat wo die Dampfdruckkurve von höheren Temperaturen, welche sich leicht continu nach niedrigeren Temperaturen z.B. bis zu 400° verfolgen lässt, von der Dampfdruckkurve der festen, stabilen Modifikation geschnitten wird.

Hierbei kommt noch, dass konstatiert wurde, dass verschiedene Preparate der flüchtigen Form nicht dieselbe Dampfdruckkurven gaben und dass abhängig von der Vorgeschichte ziemlich grosse Differenzen z.B. 10—20 cm Hg auftreten können.

SMITS und RUTGERS schliessen also, dass man eine unbestimmte Anzahl Dampfdruckkurven für die flüchtige Form des P_2O_5 bekommen kann.

Damals wurden für die umgewandelte, wenig flüchtige Form ebenfalls verschiedene Dampfdruckkurven gefunden, doch nach langem Warten schienen hier die Dampfdrucke bestimmten Endwerten zu näheren.

Eine andere Merkwürdigkeit war diese, dass, wenn damals der Apparat bei 600° aus dem Ofen herausgenommen wurde, die Schmelzung noch nicht beendet war.

Frl. J. M. A. HOEFLAKE und F. E. C. SCHEFFER, völlig unbekannt mit unseren Untersuchungen, publizierten zwei Jahre später (Rec. trav. chim. T. 45, 191, 1926) die Resultate ihrer Untersuchungen über dasselbe Thema. Qualitativ fanden sie vollkommen dasselbe Verhalten. Quantitativ jedoch wurden Unterschiede konstatiert; so wurden von ihnen Dampfdruckkurven gefunden, welche etwas niedriger liegen und für die Lage des Punktes B fanden sie nicht 563° und 55 cm Hg, sondern 569° und 56 cm Hg während die Kurve $B'BC$ sich bei ihnen auf die flüssige (amorphe) Phase bezog.

Die hier genannten Unterschiede konnten in Zusammenhang mit der von uns aufgefundenen Abhängigkeit der Vorgeschichte gar kein Wunder nehmen. Im Gegenteil hätte man, wie wir weiter unten sehen werden, noch viel grössere Unterschiede erwarten können.

Hauptsache ist, dass von SMITS und RUTGERS und später von Frl. HOEFLAKE und SCHEFFER eine Lage der Dampfdruckkurven für die zwei verschiedenen festen Formen des Phosphorpentoxys gefunden worden ist, welche mittelst der alten Betrachtungen über den Zusammenhang der verschiedenen Modifikationen eines selben Stoffes absolut unerklärlich ist.

Obwohl die Erklärung in grossen Zügen damals schon mittelst der Theorie der Allotropie gegeben werden konnte, war es zur Erhaltung

völliger Klarheit erwünscht das Studium fortzusetzen. Dies geschah zuerst von SMITS und OOSTVEEN und später von SMITS und DEINUM.

3. Erstens wollten wir die Schmelzung der wenig flüchtigen Form optisch verfolgen.

Nachdem durch Erhitzung eines Quarzrohres mit der flüchtigen Form in einen Pyrexgefäß mit einem Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat auf 410° eine Umwandlung der flüchtigen in die wenig flüchtige Form erhalten war, wurde das Bad bei *intensiver Rührung der Badeflüssigkeit*, in einer Stunde auf 700° erhitzt. Zu unserem Erstaunen konnte aber keine merkbare Schmelzung beobachtet werden. Wenn die Temperatur so dann auf 700° einige Zeit konstant gehalten war, trat völlige Schmelzung ein. Das nächste Mal wurde etwas langsamer erhitzt, wobei schon unterhalb 700° eine gleichmässig zunehmende Schmelzung beobachtet wurde.

In einem folgenden Versuch wurde die Temperatur längere Zeit auf 590° konstant gehalten und dabei konnte konstatiert werden, dass unter diesen Umständen eine *völlige Schmelzung* eintrat.

Hieraus lässt sich schliessen, dass die stabile Form in der Tat ein Tripelpunkt besitzt, dass aber, wenn die Erhitzung nicht unsagbar langsam stattfindet, sie sich nicht unär verhält, und mehr noch, dass *wenn die Erhitzung schnell verläuft sie ganz vergisst, sich in die flüssige Phase umzuwandeln, und erst mehr als hundert Grad oberhalb ihres Tripelpunktes zu schmelzen anfängt.*

Dieses erinnert uns an das Verhalten der hochschmelzenden Asbest-modifikation des Schwefeltrioxyds, welches circa 20° überhitzt werden konnte. In diesem Fall war das Experiment aber sehr gefährlich, weil, wenn die Schmelzung einmal angefangen war, der Dampfdruck so rasch zu relativ hohen Werten stieg, dass eine Explosion meist nicht zu vermeiden war und einmal ernstliche Folgen hatte. Hier bei P_2O_5 ist der Versuch aber nicht gefährlich, weil der Druck hier bei der Schmelzung, *obwohl die Ueberhitzung mehr als 100° beträgt*, nicht so rasch zunimmt.

Nach diesen optischen Experimenten wurde das P_2O_5 noch ausführlicher studiert.

Erstens wurden nun die Dampfdruckkurven der stabilen Modifikation möglichst genau dadurch bestimmt, dass bei jeder Temperatur so lange gewartet wurde, bis der Dampfdruck absolut konstant geworden war.

Die Resultate, welche auf diese Weise erhalten wurden, sind in der Tabelle I gegeben.

Wenn wir $\log P$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ grafisch darstellen, so bekommen wir *Fig. 5.*

Wir sehen dass die so erhaltenen Kurven gerade sind und aus dem Schnittpunkt folgt jetzt, dass der Tripelpunkt bei **55.5 cm Hg** und **580°** liegt. Dieser Druck liegt zwischen den des Tripelpunktsdruckes, welches aus unseren früheren Messungen und aus den Messungen von Fr. HOEFLAKE

TABELLE I.

<i>t</i>	<i>T</i>	$1/T \cdot 10^7$	<i>P</i> in cm Hg	<i>Log P</i>	Bemerkungen
449	722	13850	2.5	0.3979	Diese Messungen wurden sofort nach der Umwandlung der flüchtigen Form angefangen.
485.5	758.5	13184	4.6	0.6628	
522.5	795.5	12571	12.6	1.1004	
547	820	12195	25.4	1.4048	
557.5	830.5	12041	32.7	1.5145	
566	839	11919	40.4	1.6064	
575.5	848.5	11785	50.4	1.7024	
586	858	11655	59.4	1.7738	
596.5	869.5	11500	68.7	1.8370	
562.5	835.5	11969	43.0	1.6335	
550	823	12151	37.2	1.5705	
533	806	12407	29.0	1.4624	
511.5	784.5	12747	20.3	1.3075	
445	718	13928	5.7	0.7559	
Zweite Messungsreihe.					
435	708	14124	0.8	0.90309—1	Diese Messungen wurden den nächsten Tag ausgeführt.
488	761	13141	4.8	0.68124	
509	782	12788	8.8	0.94448	
524	797	12547	13.5	1.13033	
537	810	12345	19.2	1.28030	
554.5	827.5	12084	29.8	1.47422	
565.5	838.5	11926	39.8	1.59660	
577.5	850.5	11758	50.7	1.70501	
593	866	11547	65.6	1.81690	
613.5	886.5	11280	83.9	1.92376	
637.5	910.5	10983	111.8	2.04844	
656	929	10764	135.6	2.13226	
681	954	10482	178.5	2.25164	
700	973	10278	216	2.33445	
594.5	867.5	11527	70.5	1.84819	
562	835	11976	43.7	1.64048	
503.5	776.5	12878	17.5	1.24304	unterkühlt.

und SCHEFFER folgt, aber die Temperatur ist 11° resp. 17° höher. Die neu von uns bestimmten Dampfdruckkurven liegen jetzt niedriger als diejenige

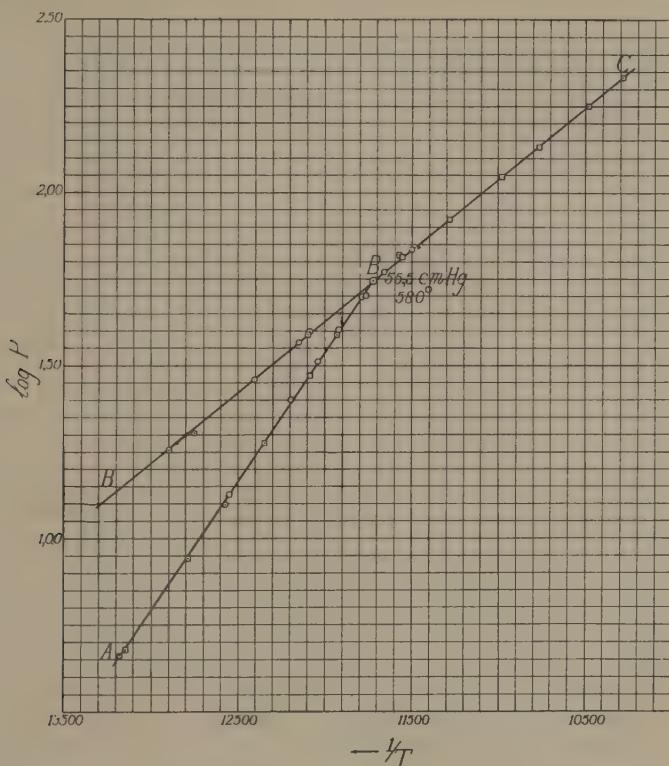


Fig. 5.

obengenannter Forscher und das weist darauf hin, dass wir durch langes Warten dem innerlichen Gleichgewichtszustande mehr genähert sind. Der Schnittpunkt ist sehr scharf zu bestimmen, weil die stark viskose flüssige Phase sich leicht unterkühlen lässt, so dass auch die Dampfdrucke dieser metastabilen flüssigen Phase bestimmt werden können.

Tragen wir unsere Resultate in ein P, T -Diagramm ein, welches auch die Dampfspannungskurve eines Präparates der flüchtigen Form enthält, so erhalten wir Fig. 6.

Nun war es sehr interessant zu untersuchen, welche Dampfspannungskurven man erhält, wenn man von der stabilen Form ausgeht und nun rasch von z.B. 400° bis zu 700° erhitzt. Optisch war ja gefunden, dass unter diesen Umständen während der Temperatursteigung keine Schmelzung beobachtet wurde.

Diese Experimente wurden bei Benutzung eines elektrischen Ofens von

kleinen Dimensionen, in welchem der Dampfspannungsapparat mit der Nadel nach unten aufgestellt war, ausgeführt.

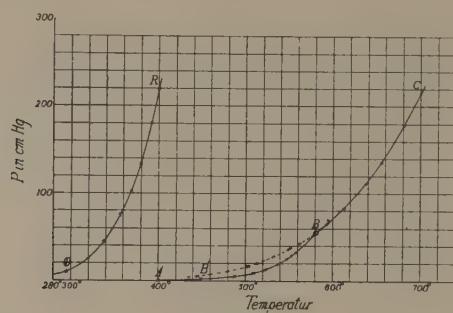


Fig. 6.

Das Temperaturtrajekt 550° — 700° wurde in 20 Minuten durchgelaufen. Die Resultate sind in der nächsten Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II.

Zeit Min. Sek.	Temp.	Druck in cm Hg	Zeit Min. Sek.	Temp.	Druck in cm Hg
0	505	6.8	15	43	628
1 35	517	9.9	16	45	635
3 4	530	13.4	17	28	643
4 14	540	17.3	18	15	648
5 15	549	20.7	19	3	653
6 5	555	24.1	19	43	658
7 1	562	28.2	20	39	665
7 51	570	32.0	21	27	670
8 43	578	36.2	22	19	676
9 45	584	41.0	23	7	684
10 55	593	46.5	23	46	687
12 5	602	52.5	24	25	691
12 57	607	57.4	25	3	697
13 53	613	63.0	25	40	700
14 40	621	68.0			

¹⁾ Erwärmungsstrom unterbrochen.

Wenn wir diese Resultate in das P , T -Diagramm, Fig. 7 eintragen, so erhalten wir die punktierte Linie $m'ov'$.

Wir sehen sofort, dass die neuen Kurven niedriger liegen als diejenige welche erhalten worden ist wenn jedes Mal so lange gewartet wurde bis das innere Gleichgewicht tatsächlich erreicht schien. Weiter lässt sich erkennen, dass bei dieser Erhitzungsgeschwindigkeit keine Diskontinuität in der Umgebung von 580° auftrat, was mit unserem optischen Experiment das zeigte, dass unter diesen Umständen unter 700° keine Schmelzung beobachtet werden konnte, vollkommen stimmt.

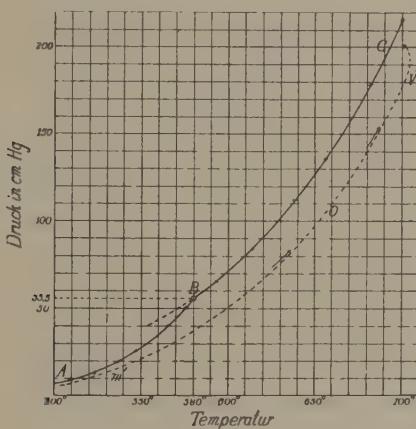


Fig. 7.

Wie wir weiter unten sehen werden, weisen diese Tatsachen am deutlichsten darauf hin, dass die Substanz Phosphorpentoxid aus verschiedenen Molekülarten besteht und dass die wenig flüchtige Form eine Mischkristallphase ist, in welcher sich das innere Gleichgewicht langsam einstellt, so dass sie sich erst nach längerer Zeit in eine wirkliche Modifikation umwandelt. Auch sind diese Tatsachen von grossem Wert um den Zusammenhang zwischen dem pseudobinären und dem unären System anzugeben.

4. Bevor wir dazu übergehen müssen wir aber noch andere Versuche betrachten, welche wir mit der flüchtigen Form des P_2O_5 ausgeführt haben.

In der Abhandlung von SMITS und RUTGERS wurde schon darauf hingewiesen, dass die verschiedenen Präparaten der flüchtigen Form, abhängig von der Vorgeschichte, verschiedene Dampfdruckkurven lieferten. Dies beweist, dass diese Form, welche nicht ein Zustand innerlichen Gleichgewichts sein kann, sicherlich eine Mischkristallphase ist.

Es schien deshalb ausserordentlich wichtig, zu untersuchen ob, ebenso wie bei Schwefelsäure-Anhydrid, eine partielle Abdestillation einen Rest mit einem niedrigeren Dampfdruck gibt. Dazu wurde erst die Dampfdruckkurve eines Präparates bei möglichst niedrigerer Temperatur (unterhalb

270°) abdestilliert, den Raum mit dem Destillat abgeschmolzen und die Dampfspannungskurve des Restes wieder bestimmt.

Die Resultate dieses Versuches sind in der P, T-Figur 8 angegeben.

I und II sind die Dampfdruckkurven zweier verschiedenen Präparate und zeigen also die Druckunterschiede, welche schon bei verschiedenen Präparaten auftreten können. Die Kurve III ist erhalten worden nachdem Präparat II zum Teil abdestilliert worden war.

Dieses Resultat zeigt also deutlich, dass die flüchtige Form des Phosphorpenoxyds eine Mischkristallphase ist, welche fraktioniert destilliert werden kann.

Diese flüchtige Form setzt sich ein wenig oberhalb 400° in die stabile

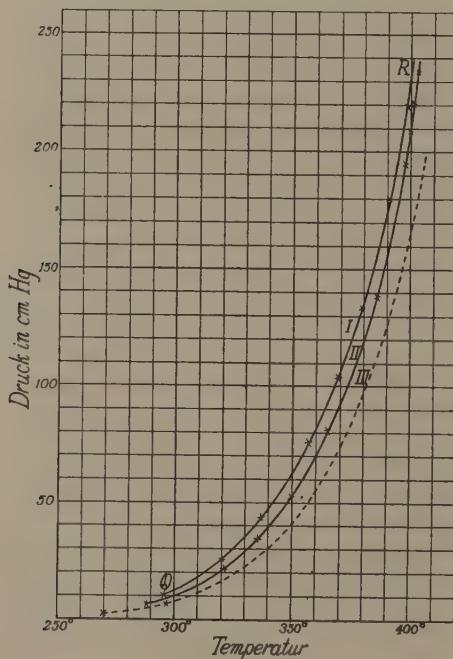


Fig. 8.

Modifikation um, oder richtiger, es treten Umwandlungen in der Richtung der stabilen Modifikation auf. Dabei kann diese Substanz, obwohl dies lange dauert, sich schliesslich in inneres Gleichgewicht setzen und also eine wirkliche Modifikation bilden.

Wenn wir von diesem innerlichen Gleichgewichtszustand oder von einem Zustand, in welchem das innerliche Gleichgewicht sich noch nicht vollständig eingestellt hat ausgehen, und wir erhitzten nicht unglaublich langsam, so erhalten wir verschiedene, viel zu niedrig liegende Sublimationskurven, und wenn wir rasch erhitzten, so tritt dabei eine Ueberhitzung des festen Stoffes von mehr als 100° auf. Hieraus folgt, dass die inneren Umwandlun-

gen die Temperatursteigerung nicht folgen können und dass der Stoff sich unter diesen Umständen wie ein Mischkristall verhält.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass beide Formen, die flüchtige und die wenig flüchtige Form des Phosphorpentoxids, Mischkristalle sind und der charakteristische Unterschied zwischen diesen zwei Formen ist dieser, dass während die wenig flüchtige Form sich in inneres Gleichgewicht setzen kann, die flüchtige Form keine Tendenz dazu zeigt und immer ein Mischkristall ausser innerlichem Gleichgewicht ist.

Dies steht nun damit in Zusammenhang, dass von einer Einstellung des inneren Gleichgewichts bei der wenig flüchtigen Form nur bei $\pm 400^\circ$ die Rede ist und bei dieser Temperatur kommt an die Existenz der flüchtigen Form eben ein Ende, weil sie sich dann in die wenig flüchtige Form umwandelt.

Wir werden denn auch sehen, dass die flüchtige Form eben ihre Existenz dem Umstande verdankt, dass die inneren Umsetzungen zwischen den verschiedenen Molekülarten erst in der Umgebung von 400° merkbar werden. Die plötzliche Umsetzung der flüchtigen Form in die wenig flüchtige Form, eben bei dieser Temperatur, hängt mit dem Auftreten dieser inneren Umsetzungen zusammen, denn für diese Umwandlung ist eine starke Umsetzung zwischen den verschiedenen Molekülarten erforderlich. Die flüchtige Form ist, wie wir sehen werden, bei 400° ein äusserst stark metastabiler Zustand. In einen festen metastabilen Zustand in innerem Gleichgewicht kann es bei dieser Temperatur sich nicht umwandeln, weil das nicht bestimmbare, metastabile Tripelpunkt sicherlich unterhalb 270° und wahrscheinlich ziemlich tief darunter liegt, so dass das einzige was geschehen kann, die Umwandlung in die stabile, wenig flüchtige Modifikation ist.

(Wird fortgesetzt.)

*Laboratorium für allgemeine und Anorganische
Chemie der Universität.*

Amsterdam, Mai 1930.

**Chemistry. — Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs. II. Von
A. SMITS, H. GERDING und FRL. W. HERTOOGH. (Communicated by
Prof. P. ZEEMAN.)**

(Communicated at the meeting of May 31, 1930.)

Zwei Umstände waren Ursache zur Wiederholung und Ausbreitung unserer Versuche über die Komplexität des Stickstoffs¹⁾. Der erste war die Ueberlegung, dass die Temperaturschwankungen unseres Stickstoffbades wahrscheinlich zu einem Minimum reduziert werden konnten, wenn nach dem Hineinsenken unserer Gefäße *A* und *B* in reinen flüssigen Stickstoff so viel Kupferpulver hinein geschüttelt wurde, dass die obengenannten Gefäße 2 cm unter dem Kupferpulver standen.

Diese Ueberlegung auf sich selbst würde eine Wiederholung veranlasst haben. Dabei kam aber noch eine Publikation von E. JUSTI (Die Naturwissenschaften 18, 227, (1930)), in welcher mitgeteilt wurde, dass sich aus flüssigem Stickstoff bei Erstarrung reiner Para-Stickstoff abscheidet, der sich bei Schmelzung noch einige Zeit aufrecht erhält, welches sich durch einen Dampfdruckunterschied kundgeben sollte.

Weil wir uns nicht des flüssigen Wasserstoffes bedienen konnten, war es zur Kontrollierung der Versuche JUSTI's notwendig unseren Apparat ein wenig abzuändern, damit durch Verdampfung des flüssigen Stickstoffs dieser zur Erstarrung gebracht werden konnte.

Diese Abänderung ist aus unterstehender Fig. 1 in Vergleich mit der

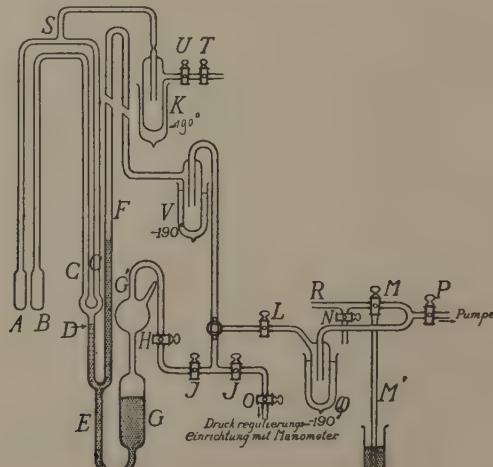


Fig. 1.

¹⁾ SMITS und DE GRUYTER, Proc. Kon. Akad. v. Wetenschappen, 33, 86 (1930).

entsprechenden Figur aus unserer letzten Publikation leicht zu entnehmen. Erstens sind die Röhren, aus welchen die Gefässe *A* und *B* geschmolzen sind, bis auf 80 cm verlängert, und zweitens ist bei *S* ein *T*-Stück angeschmolzen, mittelst welches das Gefäß *A* mit einer Pumpe grosser Kapazität verbunden wurde, so dass wenn *A* in ein Gefäß mit unter verminderter Druck siedender Luft, oder flüssigem Stickstoff getaucht war, der Druck oberhalb des flüssigen Stickstoffs in dem Gefäß *A* leicht unterhalb des Tripelpunktdruckes erniedrigt werden konnte.

Erstens haben wir nun die Versuche, welche in der ersten Publikation über diesen Gegenstand mitgeteilt wurden und zum Ziel hatten möglichst rasch den Effekt einer Destillation zu beobachten, wiederholt. Wie früher wurde der Versuch auf folgende Weise ausgeführt. Als der gesammte Stickstoff sich in *A* befand, wurde das Dewargefäß um *A* gesenkt, während *B* tief in einem anderen Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff stand; nun wurde mit einer Druckdifferenz von ± 15 cm Hg möglichst schnell eine kleine Menge nach *B* destilliert.

Darauf wurde auch *A* wieder tief in das Dewargefäß gesenkt, wobei das Quecksilber wieder in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers hinaufstieg, und nun wurde, während in *F* der bekannte Atmosphärendruck herrschte, die Dampfdruckdifferenz zwischen dem Destillate und dem Atmosphärendruck nach sehr kurzen Zeitintervallen gemessen.

Im Allgemeinen wurde dasselbe Verhalten wie früher gefunden, welches aus der hier folgenden Kurve, Fig. 2, deutlich hervorgeht.

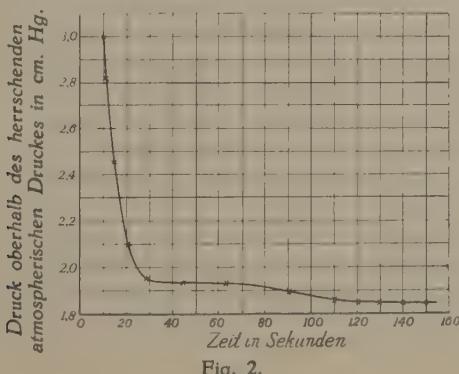


Fig. 2.

Die Kurve enthält im Allgemeinen einen um 0.5 bis 1.0 mm Hg oberhalb des Endwertes gelegenen Teil, wo der Druck praktisch ± 30 Sekunden konstant bleibt.

Die Konstanz unseres Stickstoffbades war dank sei dem Kupferpulver sehr gut, denn mit unserem Widerstandsthermometer konnten innerhalb 5 Minuten nur Temperaturschwankungen kleiner als 0.001° konstatiert werden. Doch auch jetzt wollen wir wegen der Kleinheit des Effekts das erhaltene Resultat nicht als ein Beweis, sondern nur als eine mögliche Anweisung hinsichtlich der Komplexität des Stickstoffs betrachten.

Nach diesen Versuchen haben wir untersucht, ob Stickstoff, welcher sofort nach der Schmelzung bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt worden ist, bei dieser Temperatur einen anderen Dampfdruck zeigt als flüssiger Stickstoff, welcher noch nicht in festem Zustand existierte. Dazu wurde auf der schon angegebenen Weise erst in den zwei Gefässen *A* und *B* vollkommen reiner Stickstoff kondensiert und das Quecksilber bis in den Röhren *C* und *C'* gepresst. Darauf wurde das Gefäß *A* in einen Weinhold-Gefäß mit flüssigem Stickstoff gebracht und mit einem vorher um das Rohr des Gefäßes *A* geschobenen von einem umgebogenen Röhrchen versehenen Kautschuk-Stöpsel gut verschlossen. Dieses Röhrchen wurde mit einer Kapselpumpe verbunden, so dass der Stickstoff des Bades unter stark verminder-tem Druck siedete. Nach einigen Minuten wurde dann, nachdem das Kondensationsgefäß *K* in flüssiger Luft getaucht war, auch das Rohr der Hahn *T* mit einer Kapselpumpe verbunden, so dass bei Oeffnung der Hähne *U* und *T* der Druck in dem mit reinem flüssigen Stickstoff gefüllten Gefäß *A* stark erniedrigt werden konnte und leicht ein Druck unterhalb des Tripelpunktdruckes des Stickstoffs erreicht werden konnte, wobei der Stickstoff plötzlich ganz fest wurde und danach in festem Zustande langsam ver-dampfte. Nach etwa 5 Minuten wurden die Hähne *U* und *T* geschlossen, der Druck im Weinholdgefäß auf 1 Atm. gebracht und beide Gefässe *A* und *B* in denselben Stickstoffbad hineingesenkt und eine grosse Menge Kupferpulver hinzugefügt.

Bei Ablesung des Quecksilberspiegels in den zwei Manometerschenkel *C* und *C'* ergab sich, dass der Dampfdruck des flüssigen Stickstoffs in *A* und *B* innerhalb einer Minute vollkommen derselbe war. Bei Wiederholung wurde stets dasselbe gefunden, so dass die von JUSTI mitgeteilte Erscheinung sicherlich dem Arbeiten mit nicht genügend gereinigtem Stickstoff zugeschrieben werden muss¹⁾.

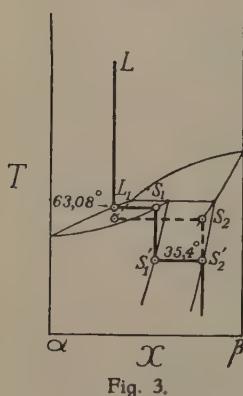


Fig. 3.

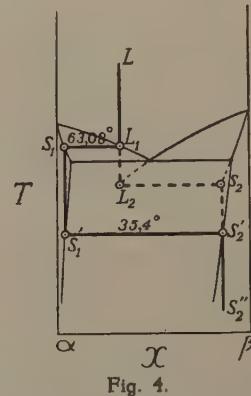


Fig. 4.

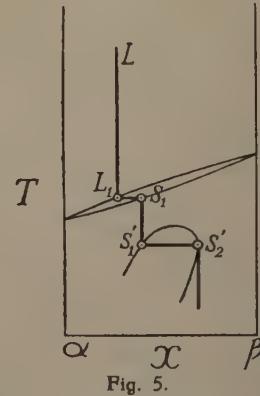


Fig. 5.

¹⁾ Inzwischen gelangten P. HARTECK und H. WERNER auch zu dem Ergebnis dass das Resultat von JUSTI nicht richtig war. Naturwissenschaften 18, 282 (1930).

JUSTI hat danach zugegeben, dass seine Versuche fehlerhaft waren. Naturwissenschaften 18, 390 (1930).

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass wenn die Lage des totalen Gleichgewichts sich bei Stickstoff in jeder Phase oberhalb $3^{\circ}_{\text{abs.}}$ praktisch nicht mehr ändert, die Linien für die inneren Gleichgewichte in den möglichen T , X -Figuren parallel zu der T -Achse gezeichnet werden müssen, wie das in den Fig. 3, 4 und 5 geschehen ist.

In unserer ersten Mitteilung wurde diesem Umstand keine Rechnung getragen und deshalb sind diese T , X -Figuren hier nochmals angegeben. Hoffentlich werden die Resultate der Experimente mit intensiv getrocknetem Stickstoff uns veranlassen wieder auf dieses Thema zurückzukommen.

*Laboratorium für allgemeine und anorganische
Chemie der Universität.*

Amsterdam, Mai, 1930.

Histology. — On fibrillar structures in the albuminous layer of the egg of the fowl. By G. C. HERINGA and S. H. VAN KEMPE VALK. (Communicated by Prof. J. BOEKE.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

The fact, that in the albuminous layer surrounding the yolk of the egg of the fowl we may distinguish an inner portion of a more fluid nature and an outer more or less glutinous portion, would in itself be sufficient to support the supposition, that the albumen of the egg of the fowl is not an amorphous liquid mass, but that it has a distinct organic structure. The investigations of JOCHEMS on the „Spinnfähigkeit des Eiweisses”, published in 1927¹⁾, and the discussion of the problem by him²⁾, would already make it desirable to look for fibrillar structures in the white of the egg.

But the direct cause of this investigation was the communication by STRAUB³⁾, that in discs cut from the white of hard-boiled eggs he was able to distinguish macroscopically about five concentric membranes, appearing as rings in a cross-section through the entire egg.

The important point in these observations is not only, that in the albumen of the egg, there exist periodic alterations, as we find them also in several other secretion products e.g. cellulose or chitin, but the interpretation given by STRAUB of these structures as membranes.

In so many cases we find in nature fibrillar differentiation and the formation of membranes combined in the same tissue-element, that we might suppose that regularly the formation of fibrillar structures and of membranes is essentially one and the same process: The formation of cellulose and chitin, the formation of the praecollagenous membranes of LAGUESSE and of the elastic membranes of the connective tissue, the production of membranes during the coagulation-process of the blood, as described by PEKELHARING, all these processes suggest the existence of the same principle underlying the formation of fibrillar structures and of membranes.

And so the observation of STRAUB has been for us the starting-point for an investigation of the structure and nature of the membranes described by him. The first results of this investigation may be described as follows:

1^o. When we take a hard-boiled egg, cut it into sections by means of a moistened knife, and study the surface of the sections with slanting reflected light, we see a series of concentric rings, near the surface of the egg and parallel to it. When regarded superficially, there are only four or five, just

¹⁾ Kolloid Zeitschrift, **43**, 1927.

²⁾ Protoplasma, **9**, 1930.

³⁾ Rec. Trav. chim. des Pays-Bas, T. **48**, 1929.

G. C. HERINGA AND S. H. VAN KEMPE VALK: ON FIBRILLAR STRUCTURES
IN THE ALBUMINOUS LAYER OF THE EGG OF THE FOWL.

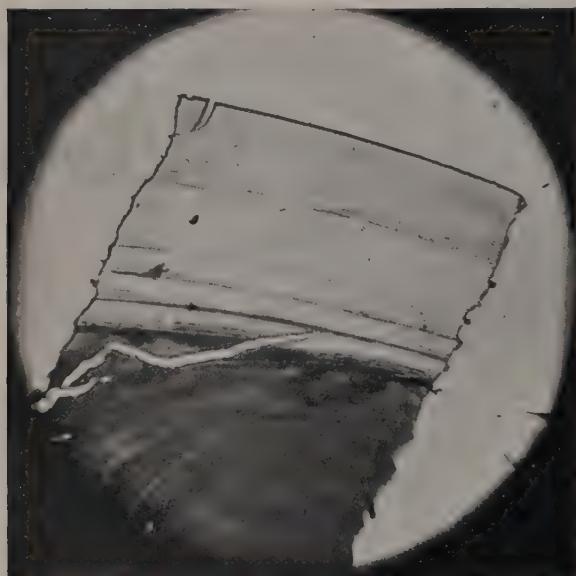


Fig. 1.

100 \times



Fig. 3.

2 \times

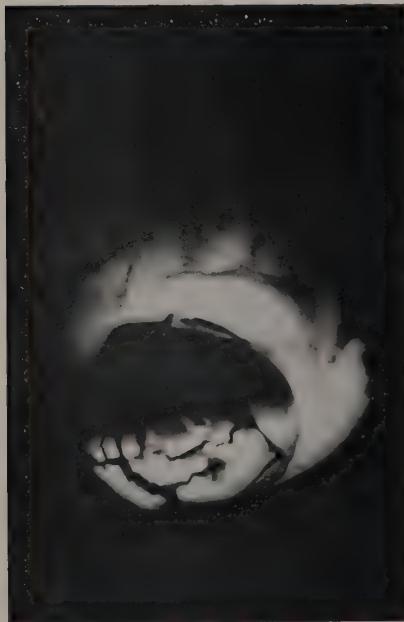


Fig. 2.

1 \times



Fig. 4.

230 \times

as STRAUB has described it. But when we look more carefully and with a higher magnification, we see many more, as between the original rings is lying a series of circular lines, and the rings themselves appear to consist of a system of circular lines too. This appears still more clearly when we cut thin sections of the hard-boiled albumen by means of a freezing microtome, fix them to a glass slide and have them dried. The membranes and the more fluid albumen between get a more different refractory index, and in this way are more easily to distinguish, as is shown in fig. 1.

The outer layer of albumen is several m.m. thick, clear and transparent as glass, the rest is opaque¹).

In the inner half of the transparent external layer there are present three dark circular lines, not defined very sharply, and also the area bounding the opaque inner layer takes a darker hue. Immediately beneath the surface a delicately striped area is visible, and even between the other layers a fine system of circular lines is to be seen.

2^o. The structures mentioned here may be seen in toto when we fix the entire egg in formol and take away the egg-shell and the external membrane under isotonic nach solution.

The result is shown in fig. 2. Even this procedure shows us a more transparent outer layer and a more opaque inner part. In the outer layer the same system of rings is clearly visible. When we tear the outer layer somewhat roughly by means of a pincer, delicate membranous threads and strips loosen themselves and float in the water.

3^o. A third method to study the membranous formations is by working the raw albumen with a centrifuge (fig. 3).

4^o. Teased preparations of the outer layer of the albumen after fixation in formol solution were used for microscopic investigation. The fibrillar structure of the membranes was easily to be seen (fig. 4).

A closer study of these structures was possible after fixing the eggs in different fluids, of which formol solution gave the best results, and inbedding them in gelatine after the method of HERINGA. Thin sections cut with the freezing microtome showed clearly that the structures, which were visible with the naked eye, were of a membranous character (fig. 5, 6 and 7) and that these membranes possess a fibrillar structure. Seen under the microscope they exhibit an interesting correspondence with the fibrillar structure of the praecollagenous membranes described by LAGUESSE in the connective tissue, fibrillae of different size lying inbedded in a ground substance of a less fibrillar character. In the different membranes the fibrillae are running in different directions. The membranes themselves do not appear as separate structures, but are united to a meshwork with the meshes elongated parallel to the surface.

The microscopic study of the fibrillae shows them to be of different size,

¹ Even this part of the albumen becomes glassy and transparent after a time, but it loses its water more slowly

from very delicate threads to the size of an medium elastic fibril. They seem to be united together to form a network. They have a rather high refracting power, somewhat resembling that of elastic fibres. When examined with polarised light between crossed nicols they are seen to be weakly doubly refracting, in a positive sense in the direction of the long axis of the fibrillae.

5^o. A preliminary investigation of the nature of the fibrils by means of the action of ferments, showed in the first place that they are dissolved by digestion with pepsine and hydrochloric acid at a temperature of 37° C. The albumen of a hardboiled egg is then completely dissolved. In a raw egg however the membranes are dissolved less easily than the rest of the albumen. When the white of an egg is frozen by means of liquid air and then sawed into thin sections, the membranous structures remain in connection fairly well even after digestion (fig. 8). In alcalic solution of trypsin the membranous structures dissolve completely.

6^o. To get some preliminary insight into the chemical nature of the fibrillae, raw albumen was centrifugated to separate as far as possible the membranous parts from the liquid albumen. To the first portion was added an equal quantity of a saturated solution of sulphate of ammonia and then filtrated. On the filter remain the precipitated globulines present and the greater part of the membranous structures. By washing repeatedly with distilled water the globulines go into solution again, and the membranous structures may be separated by the centrifuge. Under the microscope the fibrillar structures are shown to be still present. They neither belong to the globulines nor to the albumines.

The following keratine-reactions were studied 1).

a. when heated with caustic potassium the fibro-membranous substance gives ammonia and an orange colour. When treated afterwards with hydrochloric acid a viscous fluid was formed and gasbubbles escaped ; another part treated with lead acetate (one drop) turned black ; more lead acetate produced a white colour.

b. Violent heating (ash) produces a horny smell.

c. The xanthoproteine-reaction is strongly positive.

From this preliminary chemical investigation we will not draw any conclusions. The supposition that the fibrillae are composed of a keratinic substance is perhaps strengthened by the fact that the inner membrane of the egg-shell is also supposed to be of a keratinic nature.²⁾

The investigations are carried on.

Amsterdam, 31th of May, 1930.

¹⁾ SCHMIDT, *Ausf. Lehrb. Pharm. Chemie*, II, 2, 1923, p. 2302, 2303.

²⁾ GIERSBERG, *Zeitschr. wiss. Zool.* 120, 1923, p. 38.



Fig. 5. 230 X.



Fig. 6. 230 X.



Fig. 7. 510 X.



Fig. 8. 230 X.

Botany. — Die Befruchtung bei Theobroma Cacao. Von A. N. J. HEYN.
(Communicated by Prof. F. A. F. C. WENT.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

Durch die Versuchsstationen in Niederländisch-Ost-Indien wurde ich ersucht, die Befruchtung bei Theobroma Cacao cytologisch zu untersuchen, wobei in erster Linie die Frage entschieden werden sollte, ob bei den indischen Kulturrassen überhaupt Befruchtung stattfindet. Des weitern sollten, wo möglich, Anhaltspunkte dafür gesucht werden, ob die Vermutung zu Recht besteht, dass nämlich zwischen dem Abfallen junger Fruchtknoten und ihrem Unbefruchtetsein ein Zusammenhang vorhanden sei.

KUYPER (1) machte als erster eine Untersuchung über die Entwicklung und den Bau des Embryosackes bei Cacao. Obwohl er die weitern Stadien nicht völlig untersuchen konnte, glaubt er doch schliessen zu dürfen, dass oftmals eine vorläufige Endospermibildung auftrete, ohne dass sich ein Embryo entwickle. An der Stelle des Eikerns findet man dann meistens eine degenerierte Masse. Der Nucellus vergrössert sich dabei stark, sodass man den Eindruck erhält, man habe es mit einem Fall von Parthenokarpie zu tun. Gleichzeitig nahm KUYPER im wandständigen Protoplasma des Embryosacks eine Anzahl Kerne war, die in einem bestimmten Fall sogar 10 betrug. Dann weist er auf die Erscheinung des Abfalls einer grossen Anzahl junger Fruchtknoten hin und stellt die Frage, ob diese vielleicht unbefruchtet sind; die Degenerationserscheinungen, die er in ausgewachsenen Fruchtknoten wahrnahm, würden damit gut in Uebereinstimmung sein. Weiterhin gibt er an, dass auch VON FABER (2) glaubt, dass bei Cacao Parthenokarpie vorkomme.

CHEESMAN (3), der meines Erachtens eine sehr gute Untersuchung über die Embryologie von Cacao ausführte, kommt zur Auffassung, dass bei den von ihm untersuchten surinamschen Rassen wohl sicher Befruchtung stattfindet. Ueber das Vorkommen von Parthenokarpie äussert er sich folgendermassen: „The present work has afforded no evidence of such an occurrence, and whilst the possibility still cannot be denied, the writer is of the opinion, that the idea arose from misinterpretation of stages in the normal embryogeny“. Das kritische Befruchtungsstadium wurde jedoch nicht oft durch ihn wahrgenommen: „Unfortunately, the cases in which the actual union of the gametes was observed, were very few, but that is probably due entirely to technical difficulties, by the small size of the male nuclei“.

Ich habe mich darum in der Hauptsache darauf befränkt, die Befruchtungsstadien zu untersuchen. Von der Versuchsstation Midden-Java in Salatiga erhielt ich eine grosse Menge Material, das nach Juel, Kaiser und Carnoy fixiert war. Später empfing ich eine zweite Sendung, fixiert nach Benda, Flemming und Bouin. Die letztgenannte Fixierungsmethode war bei weitem die beste; es wurde darum auch für die weiteren Untersuchungen nur auf diese Weise fixiertes Material verwendet. Bei der Fixierung, die an verschiedenen Tageszeiten stattfand, wurde unterschieden zwischen:

- a. Offenen Blüten, die noch keinen Fruchtansatz erkennen lassen,
- b. Blüten, die zweifelhafte Zeichen von Fruchtansatz besitzen,
- c. Blüten, an denen die ersten Stadien des Fruchtansatzes mit Sicherheit zu erkennen sind, und
- d. Blüten mit auswachsenden Fruchtknoten, bis 5 mm. Länge.

Mit Bezug auf diese Kennzeichen wurde mir folgendes mitgeteilt: Bei einigen Rassen mit roten Früchten, zB. bei Assinan 2 kann man schon sehr früh bemerken, dass die schwach rosafarbene, ringförmige Stelle an der Griffelbasis, welche Fruchtknoten und Griffel trennt, hellrot wird; diese Färbung breitet sich dann nach unten aus, während die Behaarung des Fruchtknotens als rote Knöpfchen in Erscheinung tritt. Bei hellern Rassen, wie zB. Djatiroenggo 2 und 26, tritt allein das zuletzt genannte Kriterium auf. Weiterhin sind das Eintrocknen des Griffels, das Braunwerden der Kronblattzipfel und das Zurückklappen des Kelches (den Pflanzern zufolge ist diese letzte Erscheinung das Zeichen des Fruchtansatzes, doch ist es wahrscheinlich das am wenigsten zuverlässige) zusammen ein Anzeichen des beginnenden Fruchtansatzes, gewöhnlich vor dem Auswachsen des Fruchtknotens.

Die Untersuchung von Fruchtknoten, welche nach der eben beschriebenen Methode fixiert wurden, kann sicherlich keine so wertvolle Resultate ergeben, wie diejenige einer Serie gleichaltriger, künstlich bestäubter und unbestäubter Früchte, die zu bestimmten Zeiten nach der Befruchtung fixiert worden sind. Ich verfügte jedoch nicht über solches Material. Die künstliche Bestäubung, wie sie von STAHEL (4) ausgeführt wurde, besitzt technische Schwierigkeiten. Anderseits kann man mit der in meinem Fall angewandten Methode doch einen Eindruck davon erhalten, inwiefern bestimmte äussere Kennzeichen mit bestimmten cytologischen Stadien parallel gehen.

Jedes Früchtchen wurde ganz untersucht, indem davon eine ununterbrochene Reihe von 10μ dicken Schnitten hergestellt wurde, welche dann mit Oelimmersion nachgesehen wurden. Gefärbt wurde stets mit Heidenhains Hämatoxylin. Die untenstehende Tabelle gibt eine Uebersicht des untersuchten Materials. (Zusammen ± 130 Früchte).

In dieser Tabelle bedeutet: — Befruchtung hat nicht stattgefunden, + Befruchtung hat stattgefunden; [4], 5 \times kritisches Befruchtungsstadium, wobei man den Spermakern der Eizelle anliegen sieht, wahrgenommen bei 4 Früchten und zwar in 5 Fällen.

Äussere Kennzeichen	Zeitpunkt der Fixierung	Djati Roenggo			Assinan	
		21	36	Diverse Rassen	2	Diverse Rassen
1. Offene Blüten ohne Anzeichen von Fruchtansatz	— —	— +	— +	— +	— +	— +
	9.00		8 1			
	10.00	2 5 (8)		10		
	12.30—16.00					8 3 [1]
	16.00—19.00					1 X
2. Zweifelhafter Fruchtansatz	10.00		3 7			
	11.00	2			3	
		E.K. geteilt				
	14.00—16.00			9 2		
	16.00—19.00				4 11 [5]	14 X
3. Erstes Stadium von Fruchtansatz mit Sicherheit wahrgenommen						
	16.00—19.00			8 [1] 5 X E.K. z. T. geteilt		3 E.K. geteilt
4. Auswachsende Fruchtknoten bis 5 mm Länge		1	2	2		
		Mehrere Endospermkerne				1
5. Abfallende Fruchtknoten	11.00	9 (6)				
	12.30		8			
	16.00—19.00			13 3 [2] 5 X		

Der reife Embryosack im Stadium vor der Befruchtung ist leicht zu erkennen. Die beiden Synergiden fallen sofort auf durch ihren Reichtum an Protoplasma. Ihre unterste Hälfte, d.h. die der Mikropyle abgewendete Seite wird von einer fast kugelförmigen Vakuole eingenommen. Der übrige Teil ist mit einer kompakten Protoplasmamasse gefüllt, worin auf der Oberseite der Vakuole ein meist eiförmiger Kern liegt, der einen Nukleolus besitzt. (Abb. I und II¹), Photographie, Tafel II, Fig. 3.)

¹) Sämtliche Figuren im Text wurden mit dem Abbeschen Zeichenapparat ausgeführt. Vergrößerung: Zeiss homogene Öl-Immersion, Ok. Nr. 3, und auf die Hälfte verkleinert wiedergegeben, ca. 550 fach. [Ausgenommen Abb. IVa und VI, welche mit Ok. Nr. 4 gezeichnet wurden. Vergrößerung ca. 725 fach, und Abb. V, welche auf $\frac{1}{4}$ verkleinert wiedergegeben ist, Vergrößerung 275 fach.]

Die Eizelle ist an ihrer Protoplasmaarmut zu erkennen; ihre Wand ist nur mit einer dünnen Schicht auskleidet. Die Eizelle ist länger als die Synergiden und enthält in dem über diese hinausragenden Teile, der also am weitesten von der Mikropyle abliegt, den Eikern. Dieser liegt meistens



Abb. I.

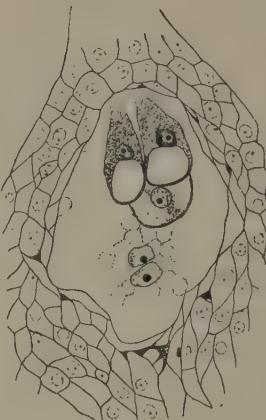


Abb. II.

flach der Wand an und enthält in diesem Stadium nur *einen* Nukleolus. In keinem einzigen Falle wurde in diesem Stadium, wenn die Synergiden noch intakt sind, eine Eizelle gefunden mit mehr als einem Nukleolus. Die beiden Polkerne liegen aneinander und befinden sich meistens in der Nähe der Eizelle. Sie haben jeder *einen* Nukleolus und sind gemeinsam umgeben von einer grossen Zahl kugeliger Stärkekörper, die ungefähr den gleichen Brechungsindex haben, wie der Kanadabalsam des Präparates. Die Antipoden erkennt man als dreieckige, dunkle Körperchen, die gegen den an dieser Stelle einspringenden Teil des Nucellusgewebes liegen.

Untersucht man eine Anzahl Embryosäcke in Früchten von verschiedenem Alter, dann findet man in ältern Früchten, dass eine oder manchmal beide Synergiden degeneriert sind. Eine solche Synergide erscheint als intensiv dunkelgefärbte, der Eizelle anliegende Masse, an der weiter keine Struktur zu erkennen ist (Abb. IV). Es ist mir gegückt, bei Embryosäcken mit derartigen Synergiden die Befruchtung aufzufinden. Man findet dabei innerhalb der Eizelle, dem Eikern anliegend, einen kleinen Kern, der den halben Durchmesser des Eikerns hat und einen typisch kugeligen Bau aufweist. Man kann einen Nukleolus erkennen und meistens weiterhin noch zwei dunkle Fleckchen, die an einander nicht gegenüberliegenden Stellen der Oberfläche liegen. Die geringe Grösse und die typische Form machen es unmöglich, dass man diese Kerne mit den Synergiden oder mit der Eizelle verwechseln kann.

In diesem Stadium liegt die degenerierte Synergide in bestimmter Weise

gegen die Eizelle angedrückt und umgibt diese zum Teil. Oftmals findet man über einen grossen Teil der Eizelloberfläche, besonders an der

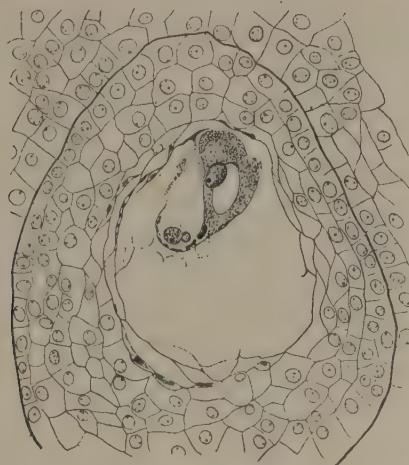


Abb. III.

Unterseite, noch weitere dunkle Bruchstücke der Synergide verstreut. Ueber die Rolle, welche die Synergiden bei der Befruchtung spielen, ist noch wenig bekannt (5). Beiläufig möchte ich auf das vielfache Vorkommen von sich stark dunkel färbenden Körperchen in den Synergiden hinweisen.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurde bei allen Gruppen von Früchten Befruchtung gefunden, die zwischen 16.00 und 19.00 Uhr fixiert worden waren, nämlich :

- a. Assinan, diverse Rassen, offene Blüten : *ein Mal* in einem Fruchtknoten (untersucht total 11 Fruchtknoten). (Photographie Tafel I, Fig. 1.)
- b. Idem, zweifelhafte Kennzeichen von Fruchtansatz : *14 mal* in 5 verschiedenen Fruchtknoten (total untersucht : 15 Fruchtknoten). (Photographie Tafel I, Fig. 2.)
- c. Djati Roenggo, diverse Rassen, erste Stadien von Fruchtansatz mit Sicherheit festgestellt : *5 mal* in 1 Fruchtknoten (total untersucht : 8 Fruchtknoten).
- d. Idem, abfallende Fruchtknoten : *5 mal* in zwei verschiedenen Fruchtknoten (untersucht total 16 Fruchtknoten). (Photographie Tafel II, Fig. 3).

Vielleicht ist dies der Zeitpunkt, an dem in der Natur meistens die Befruchtung stattfindet; dies würde auch gut übereinstimmen mit der Tatsache, dass die Blüten nur während einer bestimmten Zeit des Morgens die grösste Menge Pollen besitzen, welche nachher sehr schnell abnimmt. Wie man mir mitteilte, öffnen sich die Antheren auf Java zwischen 6.30

und 7.00 Uhr, währenddessen nach STAHEL (4) 9.00 Uhr den letzten Termin darstellt, an dem in den Antheren noch Pollen anzutreffen ist

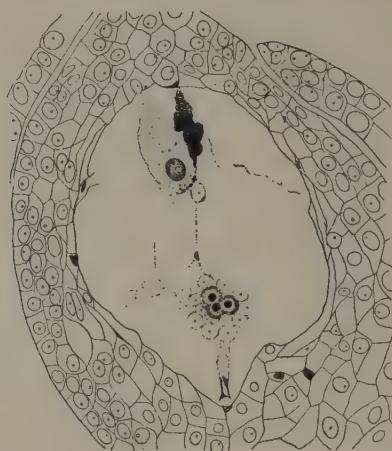


Abb. IV.

Abb. IVa zeigt die Verschmelzung der beiden Kerne.

Hier schliesst nun direkt das Stadium an, in dem man in der Eizelle einen Kern von ellipsenförmigem Durchschnitt findet, der zwei Nukleoli zeigt (Abb. IV). In allen Fällen, ohne eine einzige Annahme, konnte ich feststellen, dass wenn ein solcher Eikern mit zwei Nukleoli vorkommt, auch immer eine der Synergiden degeneriert ist. Die Polkerne zeigen in diesem Stadium fast immer eine dreifache Struktur. (Abb. V, VI). Stets sind drei



Abb. IVa



Abb. V.



Abb. VI.

Nukleoli vorhanden, sehr oft sieht man die Grenzen der einzelnen Kerne noch.

Diese Merkmale wurden aufgefasst als Zeichen, dass die Befruchtung stattgefunden hat. Aus der Tabelle geht hervor, dass das Vorkommen dieses Stadiums parallel geht mit den äussern Kennzeichen für zweifelhaften und sicheren Fruchtansatz.

Was nun die weitere Entwicklung anbetrifft, so konnte ich in allen untersuchten Samenanlagen von schon ältern Fruchtknoten den Eikern auffinden. Er wird bald etwas grösser und rundet sich ab; es ist dann bald nur ein Nukleolus wahrzunehmen. Die Lage nahe der Mikropyle, die hellere Farbe und die Tatsache, dass er in einigem Abstand

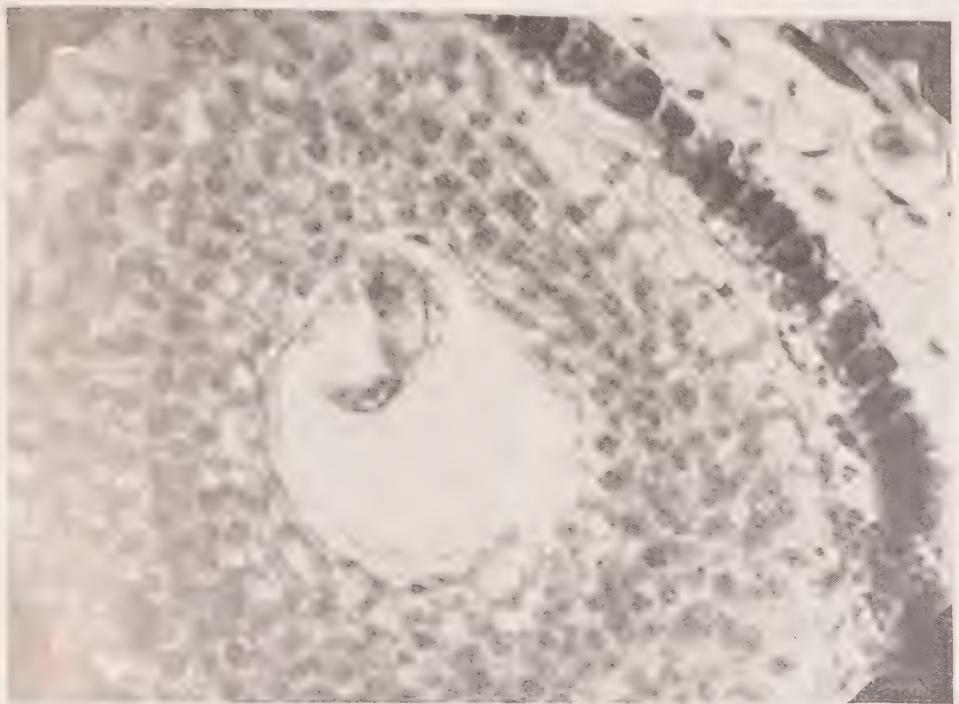


Fig. 1.

Befruchtung. Assinan (diverse Rassen), offene Blüten.

Zeitpunkt der Fixierung 16.00—19.00 h.

kern mit zwei Fleckchen, der rechten Seite des Eikerns anliegend.
Bruchstücke der degenerierten Synergide verstreut über die Eizelloberfläche
unterhalb dieser beiden Kerne liegend.

Intakte Synergide rechts von der Eizelle.

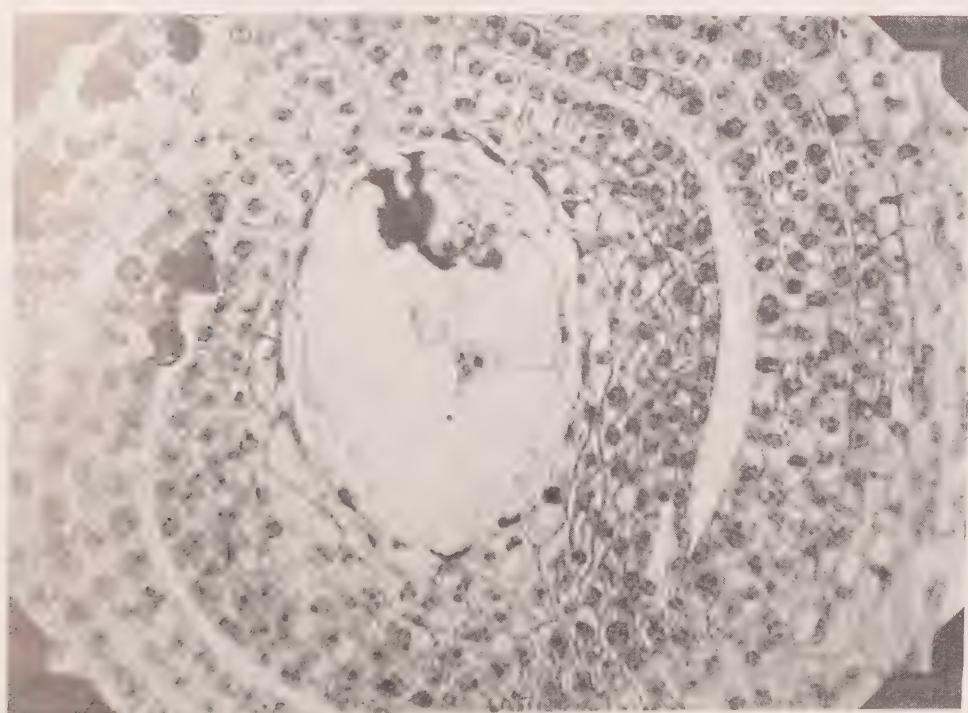


Fig. 2.

Befruchtung. Assinan (diverse Rassen) zweifelhafte Anzeichen von Fruchtansatz.

Zeitpunkt der Fixierung 16.00—19.00 h.

Spermakern rechts oben, dem Eikern anliegend (auf den Nukleolus des
Spermakerns scharf eingestellt!); Synergide degeneriert.



Fig. 3.

Befruchtung. Djati Roenggo (diverse Rassen), abfallende Fruchtknoten.

Zeitpunkt der Fixierung 16.00—19.00 h.

Spermakern mit mit zwei Fleckchen der rechten Seite des Eikerns anliegend.
Bruchstück der degenerierte Synergide an der Unterseite der Eizelle liegend.

von einer Wand umgeben ist, machen es unmöglich, dass man ihn mit einem andern Kern verwechseln kann (Abb. VII, Photographie Tafel II, Fig. 4). Die erste Teilung der Polkerne habe ich oft wahrgenommen. Bei dieser Teilung liegt die Aequatorialebene meist in der Achse des Mikroskopes; nur in einem Fall konnte ich die Kernplatte sehen, wobei dann die Zahl der Chromosomen mit ziemlich guter Sicherheit zu bestimmen war. Sie betrug 24. Nimmt man an, dass die Zahl der Chromosomen bei den auf Java kultivierten Rassen die gleiche ist, wie bei den surinamschen — bei denen KUYPER und CHEESMAN die Zahl zu $2n = 16$ bestimmten —, so kann auch dies als Hinweis aufgefasst werden für die stattgefundenen Befruchtung.

Die Zahl der Endospermkerne nimmt bald sehr stark zu; ich nahm bei verschiedenen Fruchtknoten alle Zahlen von 2 bis und mit 10 wahr. Die Anzahl ihrer Nukleoli ist bald zwei, bald drei im gleichen Fruchtknoten. Die Endospermbildung ist nuklear; die Kerne liegen in einer sehr dünnen Schicht Protoplasma, welche die Wand des alten Embryosackes auskleidet.

Auch in noch älteren Früchten konnte ich stets die sehr typisch hervortretende Eizelle erkennen. Die erste Teilung tritt offensichtlich erst sehr

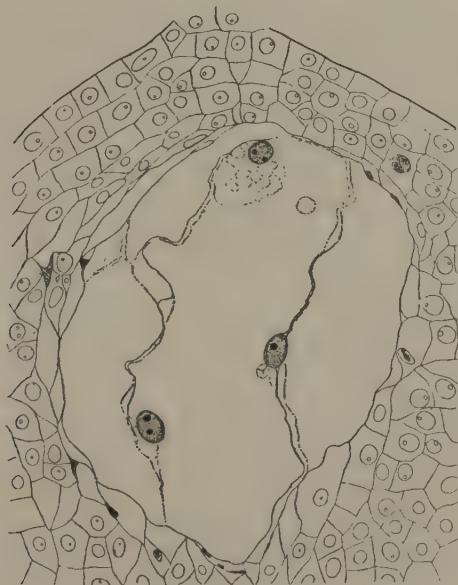


Abb. VII.

spät auf; in Früchten von 1 cm. Länge findet man immer noch die ungeteilte Zygote.

Ueber das Abfallen von jungen Früchten: Bei Theobroma tritt in starkem Masse die Erscheinung auf, dass junge Fruchtknoten abgestossen werden und zwar bei der einen Rasse stärker, als bei der andern. Von verschiedenen Seiten wird ein Zusammenhang gesucht zwischen dieser

Erscheinung und dem Unbefruchtetsein dieser Fruchtknoten (u. A. KUYPER).

MASON (6) führte eine in dieser Hinsicht sehr wichtige Untersuchung an Baumwolle aus. Auch hier tritt nämlich die Erscheinung des Abwerfens von jungen Fruchtknoten und Früchten auf. MASON fand, dass die Neigung zum Abwerfen von Früchten in dem Zeitpunkte stark auftritt, in dem das Wachstum der Hauptachse zum Stillstand kommt. Diese Erscheinungen sollen als gemeinsame Ursache die Entwicklung von Früchten an tiefer gelegenen Fruchttästen haben. Mangelnde Zufuhr von Assimilaten soll bewirken, dass die Früchtchen an den höher gelegenen Aesten abgeworfen werden. In der Tat ergibt ein künstliches Entfernen von Früchten eine Verminderung des Abwerfens. Weiterhin lassen äussere Bedingungen, die das Wachstum der Hauptachse verzögern, das Abwerfen zunehmen. Feuchte, dunkle Tage haben dabei einen viel grössern Einfluss als Trockenperioden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der jungen Früchte nimmt nach der Blüte stark ab, um nach vier oder fünf Tagen wieder zuzunehmen, sofern die Befruchtung stattgefunden hat. Ist keine Befruchtung eingetreten, so nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit weiterhin ab, um schliesslich negativ zu werden, wonach die Früchte abgestossen werden. Diese Schlüsse wurden auf Grund von Wachstumsmessungen an 25 bestäubten und 25 unbestäubten Früchten gezogen. Die unbestäubten Früchte wurden alle abgeworfen bis auf drei, die normal entwickelte Samen zeigten und demnach wahrscheinlich bestäubt waren. Es würde also durch die Befruchtung ein Reiz ausgeübt auf die Zufuhr der Assimilate. Das Unbefruchtetsein würde also für einen Teil der Früchte die Ursache sein, dass sie abgeworfen werden. Die Hauptursache wäre jedoch der Unterbruch in der Zufuhr der Assimilate während der Zeit nach der Blüte, in der die Wachstumsgeschwindigkeit abnimmt. Dadurch könnte dann das Wachstum dieser Früchte, obwohl sie befruchtet sind, nicht weiter zunehmen, wie bei normalen Früchten. Zwei oder drei Tage vor dem Abwerfen ist das Wachstum der Früchte negativ.

CHEESMAN (3) findet, dass die letzte Erscheinung bei Cacao ebenfalls auftritt. Vier Tage vor dem Auftreten von Anzeichen, dass die Frucht abgeworfen wird, ist das Wachstum der Früchte zum Stillstand gekommen und wird sogar negativ. Er weist in diesem Zusammenhange bereits auf die Arbeit von MASON hin. Er untersucht jedoch nicht, welche Rolle das Befruchtet- oder Nichtbefruchtetsein der Früchte bei Cacao spielt; dagegen gibt er an, dass WRIGHT (7) das Absterben der jungen Früchte ihrem Unbefruchtetsein zuschreibt.

Von drei der untersuchten Rassen wurden mir auch fixierte abfallende Früchten gesandt, nämlich von :

Djati Roenggo 21, fixiert um 11.00 Uhr ;

Djati Roenggo 36, fixiert um 12.30 Uhr ;

Djati Roenggo, diverse Rassen, fixiert um 16.00—19.00 Uhr.

Man findet, dass die Samenanlagen in solchen Fruchtknoten alle Ueber-



Fig. 1.

Assinan (diverse Rassen), zweifelhafte Anzeichen von Fruchtansatz. Normale befruchtete Samenanlage. Degenerierte Antipoden.

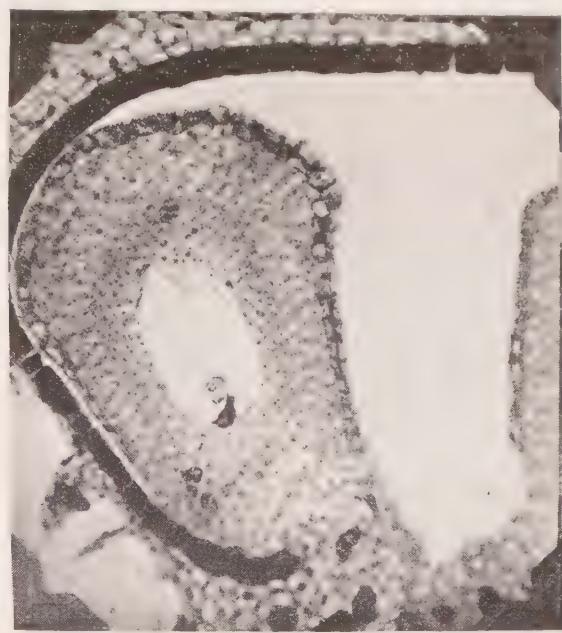


Fig. 2.

Djati Roenggo 21. Offene Blüten. Eingetrocknete, befruchtete Samenanlage. Eikern mit zwei Nukleoli; degenerierte Synergide.



Fig. 5.

Djati Roenggo (diverse Rassen), abfallende Fruchtknoten. Beispiel einer geschrumpften Samenanlage.



Fig. 3.

Djati Roenggo 21, abfallende Fruchtknoten. Beginnende Eindrocknung einer unbefruchteten Samenanlage. Synergiden intakt; zwei Polkerne, von Stärkekörnern umgeben.

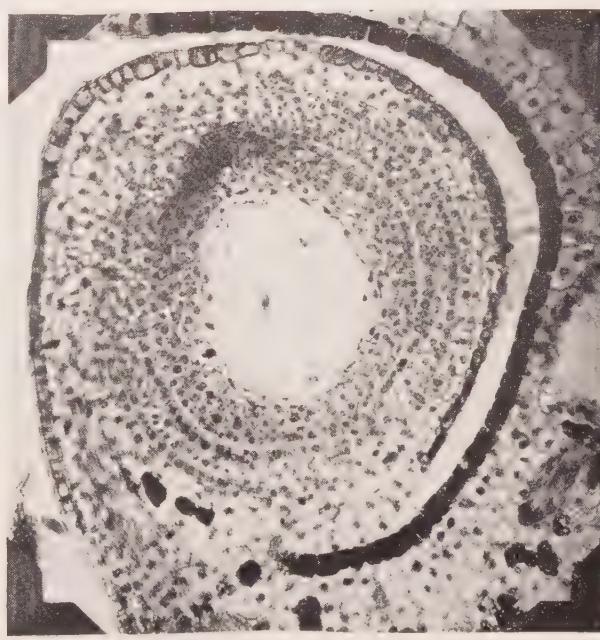


Fig. 4.

Djati Roenggo 21, offene Blüten. Zeitpunkt der Fixierung 10.00 h. Die Eizelle liegt nahe der Mikropyle, weiter zwei Endospermkerne.

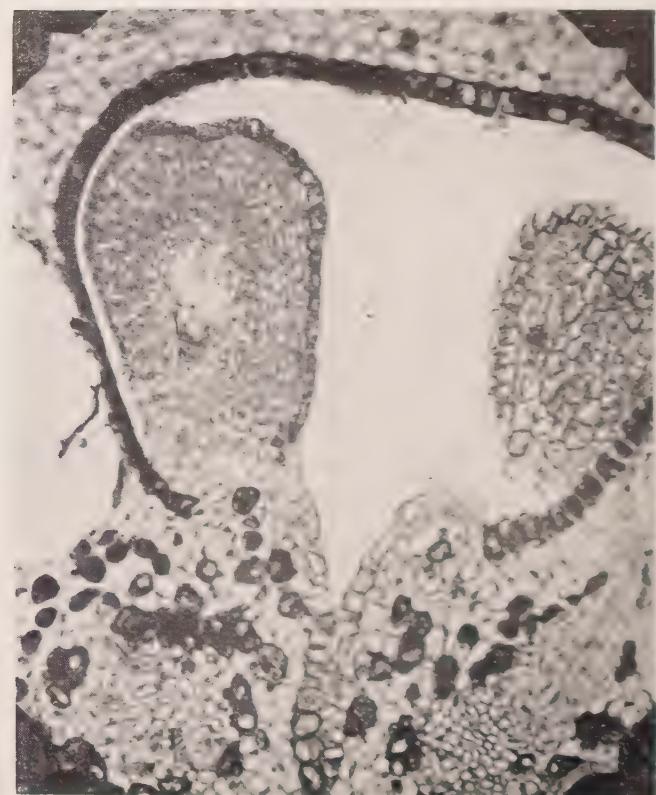


Fig. 6.

Idem. Typisches Beispiel einer stark eingetrockneten Samenanlage.

gänge zeigen von normal zu sozusagen eingetrocknet und selbst geschrumpft. Die Photographien Tafel II, Fig. 2, 3, 5, 6 geben ein Bild dieser Erscheinung. Dasselbe ist nun auch der Fall bei Früchten, welche als nicht abgefallen fixiert wurden und die in der Hauptsache von Djati Roenggo 21 stammen, einer Rasse, die in starkem Masse Früchtchen abstößt (in der Tabelle () angegeben). Dies stimmt vollkommen überein mit dem was CHEESMAN findet, dass nämlich einige Tage, bevor die Früchtchen abgestossen werden, das Wachstum schon zum Stillstand kommt. Das Eintrocknen der Samenanlagen geht dann dem Abfallen der Früchtchen vorauf.

Es war natürlich von äusserster Wichtigkeit, zu untersuchen, ob die abgestossenen Fruchtknoten befruchtet waren. Aus dem früher Gesagten folgt, dass man hauptsächlich bei denjenigen Fruchtknoten erwarten durfte die Befruchtung wahr zu nehmen, die während der Zeit von 16.00—19.00 Uhr fixiert worden waren. In der Tat wurde auch gefunden, dass drei der 16 untersuchten Fruchtknoten befruchtet waren, bei zwei davon wurde die Befruchtung selbst in total fünf Fällen wahrgenommen, s. Photographie Tafel I, Fig. 3. In diesen letzten Früchten war nur der erste Beginn des Eintrocknens zu sehen. Zum Schluss wurde auch untersucht ob die nicht abgefallenen Früchtchen von der Rasse Djati Roenggo 21, welche eingetrocknete Samenanlagen hatten, Kennzeichen von Befruchtung zeigen. Die Untersuchung ergab, dass dies ohne Zweifel der Fall war.

Dies weist darauf hin, dass wenn überhaupt das Unbefruchtetsein mit dem Abfallen der Früchte in einigem Zusammenhang steht, darin auf keinen Fall die Hauptursache dieses Abstossens gesehen werden darf, während es sich als sicher herausgestellt hat, dass bei den untersuchten Cacaorassen Befruchtung statt findet.

Botanisches Laboratorium.

Utrecht, Mai 1930.

LITERATURVERZEICHNIS.

1. J. KUYPER. Die Entwicklung des weiblichen Geschlechts-Apparats bei *Theobroma Cacao*, Rec. d. Trav. bot. néerl. **11**, 1914.
2. F. C. VON FABER. Jaarboek van het Departement van Landbouw, N. en H. 1912, p. 14.
3. E. E. CHEESMAN. Fertilization and Embryogeny in *Theobroma Cacao* L., Ann. of Bot. **41**, 1927.
4. G. STAHEL. Beiträge zur Kenntnis der Blütenbiologie von Kakao. (*Theobroma Cacao* L.) Verh. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **25**, S. 3, 1928.
5. KARL SCHNARF. Embryologie der Angiospermen, in Linsbauer, Handbuch der Pflanzenanatomie, 2 Abt. 2 Teil.
6. T. G. MAZON. Growth and Abscission in Sea Island Cotton. Ann. of Bot. **36**, 1922.
7. H. WRIGHT. *Theobroma Cacao or Cocoa; its Botany, Cultivation, Chemistry and Diseases*. Ferguson, Colombo 1907.

Botany. — *Ueber das Wachstum der Koleoptile und des Mesokotyls von Avena sativa unter verschiedenen Bedingungen.* (III. Mitteilung.) Von H. G. DU BUY und ERICH NUERNBERGK. (Communicated by Prof. Dr. F. A. F. C. WENT.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

Die vorliegende Mitteilung ist eine *direkte Fortsetzung* der 2, früher in diesen Proceedings (Bd. 32, S. 614 u. 808, 1929) von uns veröffentlichten Berichte und soll eine kurze Beschreibung der von uns in letzter Zeit ausgeführten Studien geben, die sich mit dem Wachstum der Avenakoleoptile beschäftigen.

I.

In Band 32 der Proceedings, S. 615—620 und S. 809—810 (1929) hatten wir Versuche beschrieben, aus denen sich ergab, dass das Mesokotyl von *Avena sativa* eine sehr verschiedene Endlänge erreicht, je nachdem der noch sehr junge Keim eine Zeitlang der Einwirkung von rotem Licht ($\lambda = 644$ — $800 \mu\mu$) oder erhöhter Temperatur (33° C. Boden-temperatur) einerseits, oder dem Einfluss von blauem Licht ($\lambda = 4360 \text{ \AA}$) andererseits ausgesetzt wird. In jedem Fall ist die Endlänge gegenüber nicht bestrahlten Pflanzen herabgesetzt, und zwar kann man durch die Bestrahlung mit phototropisch stark wirksamem Blau nur eine recht geringe Verringerung der Endlänge erzielen, während Rot und Wärme in geeigneter Dosierung das spätere Wachstum des Mesokotyls auf den 4.—5. Teil seines normalen Wachstums herabsetzen können.

Wir hatten s.Z. (l.c., S. 810) schon angenommen, dass sich dieses Resultat nicht etwa darauf zurückführen lässt, dass eine möglicherweise während der Bestrahlung noch vorhandene meristematische Zellteilung durch den äusseren Faktor beeinflusst wird, sondern glaubten vielmehr, dass das Licht bzw. die Wärme lediglich die Dehnbarkeit der Zellwände, mit anderen Worten, die Endlänge der einzelnen, *bereits in der endgültigen Menge vorhandenen Zellen*, beeinträchtigte, sodass demnach sowohl bei Pflanzen mit langem, als auch solchen mit kurzem Mesokotyl stets die gleiche Zellenzahl vorhanden ist.

In der Tat haben nunmehr mit der Hand ausgeführte Längsschnitte vom Mesokotyl gezeigt, dass unsere Versuchspflanzen stets ungefähr die gleiche Zellenzahl aufweisen, gleichgültig, ob es sich um normal ausgewachsene Mesokotyle mit einer Länge von etwa 15—20 mm oder um reduzierte Mesokotyle mit einer Länge von etwa 6—8 mm handelt.

Abgesehen von der Region, wo Stengel und Wurzel ineinander übergehen, und wo die Zellen in allen Fällen klein bleiben, findet man in der Mitte des Mesokotyls an den besonders bequem messbaren Rindenparenchymzellen, dass ein langes Mesokotyl stets lange, ein kurzes Mesokotyl aber stets kurze Parenchymzellen aufweist, wie auch folgende Tabelle zeigt:

	Endlänge Mesokotyl	In der Mitte des Mesokotyls Länge der Rindenparenchymzellen
Normal gewachsene Pflanzen (unbeleuchtet)	ca 15 mm	ca 260 — 340 μ
Mit Rot vorbeleuchtete Pflanzen	ca 6—8 "	ca 120 — 160 μ
Mit Blau " "	ca 9—10 "	ca 170 — 230 μ

Wir glauben, dass diese Feststellungen wohl unsere Theorie über die Art und Weise, wie Licht oder Wärme die Dehnbarkeit der Zellwände und damit die Endlänge des Mesokotyls beeinflussen können (Siehe I.I., S. 810, 811) zu stützen vermögen. Dagegen kann diese Theorie nicht ohne weiteres erklären, warum auch in Wasser aufgezogene Pflanzen (F. W. WENT, 1928) ein gegenüber unbehandelten Erdpflanzen verkürztes Mesokotyl aufweisen. Hier müssen wohl hauptsächlich Faktoren, die durch den verschiedenartigen Stoffwechsel bedingt sind, und zwar, namentlich die Atmung der Wurzeln, eine Rolle spielen. Wenn man nämlich annimmt, dass die Wurzel der Haferpflanze von Natur aus gewohnt ist, den O_2 in gasförmiger Phase aufzunehmen, so dürfte eine in Wasser befindliche Wurzel wegen des Uebergangswiderstandes zwischen Gasphase und Hydrophase (Vgl. dazu L. G. ROMELL, 1927) keine so grosse O_2 -Zufuhr wie eine in Erde befindliche Pflanze haben, wodurch auf eine, z.Z. noch nicht bekannte Weise die Mesokotylendlänge sehr beeinträchtigt wird. Wir konnten bei Pflanzen, deren Wurzeln in fein gestossener, wassergetränkter Glaswolle wuchsen, Mesokotyle beobachten, die zwar länger als die von Wasserpflanzen, aber doch kürzer als die von nicht vorhandenen Erdpflanzen waren. Chemische Einflüsse waren hier sicherlich, ebenso wie bei der Kultur in reinem Wasser, ausgeschlossen. Dagegen hatten in reinem Quarzsande aufgezogene Koleoptile ein ebenso langes Mesokotyl wie gewöhnliche Erdpflanzen.

II.

Die eben angeführten Tatsachen konnten erneut zeigen, wie verschieden bestimmte äussere (oder innere) Faktoren die Mesokotylentwicklung, hauptsächlich durch Einwirkung auf die Zelldehnung, beeinflussen. In gleicher oder wenigstens ähnlicher Form haben wir solche Einflüsse auch bei der schon weiter fortgeschrittenen, aber noch wachsenden Koleoptile

zu beachten, doch wird es uns hier methodisch etwas leichter, genauer die Art der Wirkung der einzelnen Faktoren zu studieren, vor allem durch genaue Beobachtung von Krümmungen mittels der Messung des Zonenwachstums der beiden Seiten. Relativ gut sind in letzter Zeit die geotropischen, phototropischen und Wuchsstoffkrümmungen studiert worden, weil sie eine genauere Kontrolle des wirksamen äusseren Faktors gestatten. Indessen war es bislang nicht immer möglich, die charakteristischen Unterschiede oder, wo vorhanden, Ähnlichkeiten dieser 3 Krümmungsarten genau genug zu fassen, weil man sich darauf beschränken musste, die Krümmungen als solche, d.h. die sekundären *Erscheinungen des Wachstums* (nach BLAAUW) zu beobachten, während es doch darauf ankommt, vielmehr das *ihnen zugrunde liegende Wachstum* zu studieren. Durch die feinere Ausarbeitung der kinematographischen Messmethode unter der Anwendung der Zonenmarkierung ist es jedoch jetzt möglich, manche charakteristische Eigenart einer gegebenen Krümmung feststellen zu können, die aus der summarischen Beobachtung der Krümmung als solche nie abgeleitet werden könnte.

In unseren vorhergehenden 2 Arbeiten (l.c.) hatten wir uns nur mit dem Studium der phototropischen Krümmungen beschäftigt. Da nun aber eine normale phototropische Krümmung, sofern sie sich ohne Klinostatieren der Pflanze abspielt, nie ohne Einfluss des Geotropismus auswirken kann, wir aber ferner in Anlehnung an die Anschauungen von F. W. WENT (1928a) anzunehmen haben, dass die phototropische Krümmung sekundär oft nur die Folge einer primären Änderung der Abflussrichtung des Wuchsstoffes von der Spitze aus (l.c. S. 811, Fig. 1, S. 815) ist, so schien es uns jetzt ratsam zu sein, auch den Wachstumsverlauf einer reinen geotropischen und einer „künstlichen“ Wuchsstoffkrümmung genauer zu untersuchen, um womöglich aus dem Vergleich der Kurvenbilder dieser Krümmungen mit den graphischen Darstellungen phototropischer Krümmungen weitere Aufschlüsse und Einzelheiten über die Wachstumsphysiologie der phototropischen Krümmungen zu erhalten.

Man findet in der Literatur erwähnt, dass eine phototropische, eine geotropische und eine Wuchsstoffkrümmung untereinander so viele Verschiedenheiten zeigen, dass man ihnen fast den Wert scharf voneinander getrennter „Kategorien von Krümmungen“ gibt. Diese Auffassung ist wohl zulässig, aber andererseits haben alle 3 Krümmungsarten so viel Gemeinsames an sich, sofern man das Wachstum, durch das sie zustande kommen, betrachtet, dass man die zwischen ihnen bestehenden Unterschiede nur als von untergeordneter Art ansehen kann. *Primär verschieden* ist nur die Art des zugrunde liegenden Reizes, das sekundär daraus erfolgende kennzeichnende Wachstum ist jedoch bei allen 3 Arten von Krümmungen *gleichen* Gesetzmässigkeiten oder *Regeln* unterworfen. Wir wollen versuchen, das Gemeinsame und die Unterschiede im Wachstum bei den 3 Krümmungsarten an der Hand von 3 Beispielen etwas schärfer herauszuarbeiten.

Fig. 1. gibt eine phototropische Krümmung wieder, welche durch Beleuchtung von 2 mm der Spitze mit $880 \text{ Erg/cm}^2 \lambda = 436 \mu\mu$. 20540 Sekunden

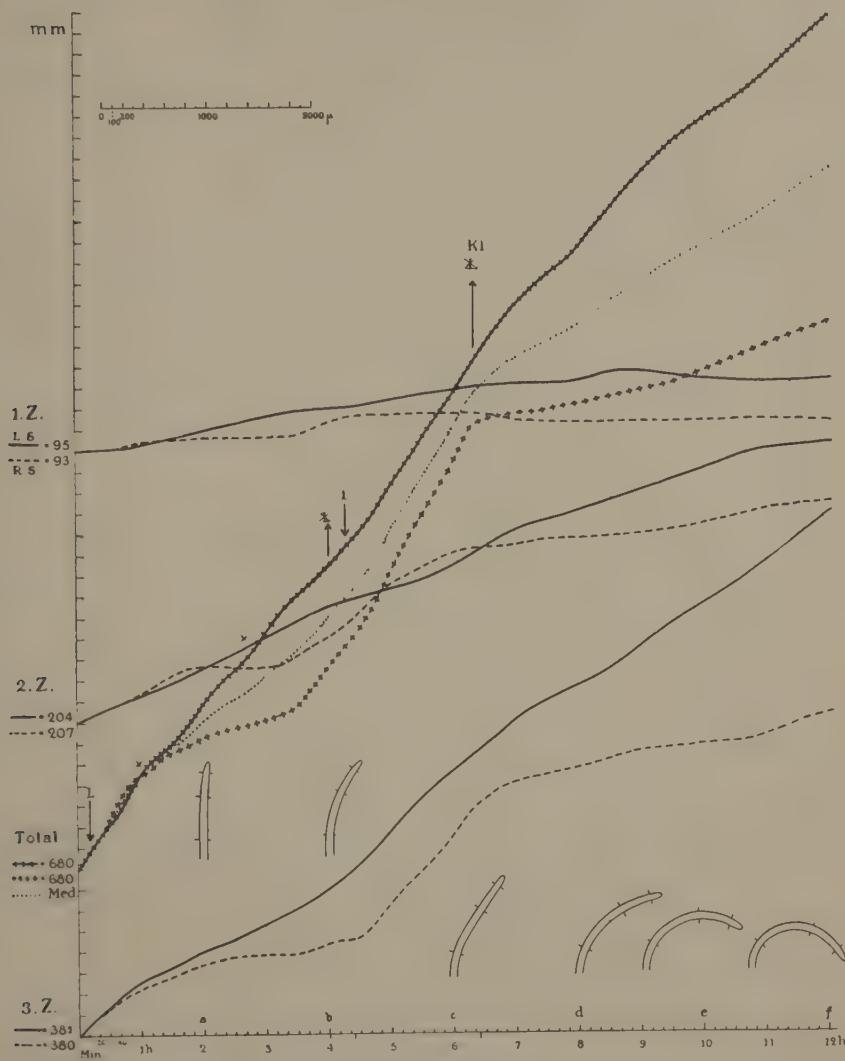


Fig. 1. A. 13. Spitzenbelichtung (2 mm) mit
 $880 \text{ Erg}/(\text{cm}^2) \cdot \lambda = 436 \mu\mu \times 20540 \text{ sec.} = 18.080000 \text{ Erg}/(\text{cm}^2 \text{ sec.}) \cdot \lambda = 436 \mu\mu$.
 M. 50 : 1. (20 μ in der Natur = 1 mm.)

(= 342 Min.) entstanden ist. Nach Ende dieser Dauerbeleuchtung wurde klinostatiert.

Fig. 2. zeigt eine Wuchsstoffkrümmung. 24 Spitzen haben während 2 Std. auf Agar-Agar gestanden. Der Agar wurde in 4 Teile geteilt, womit

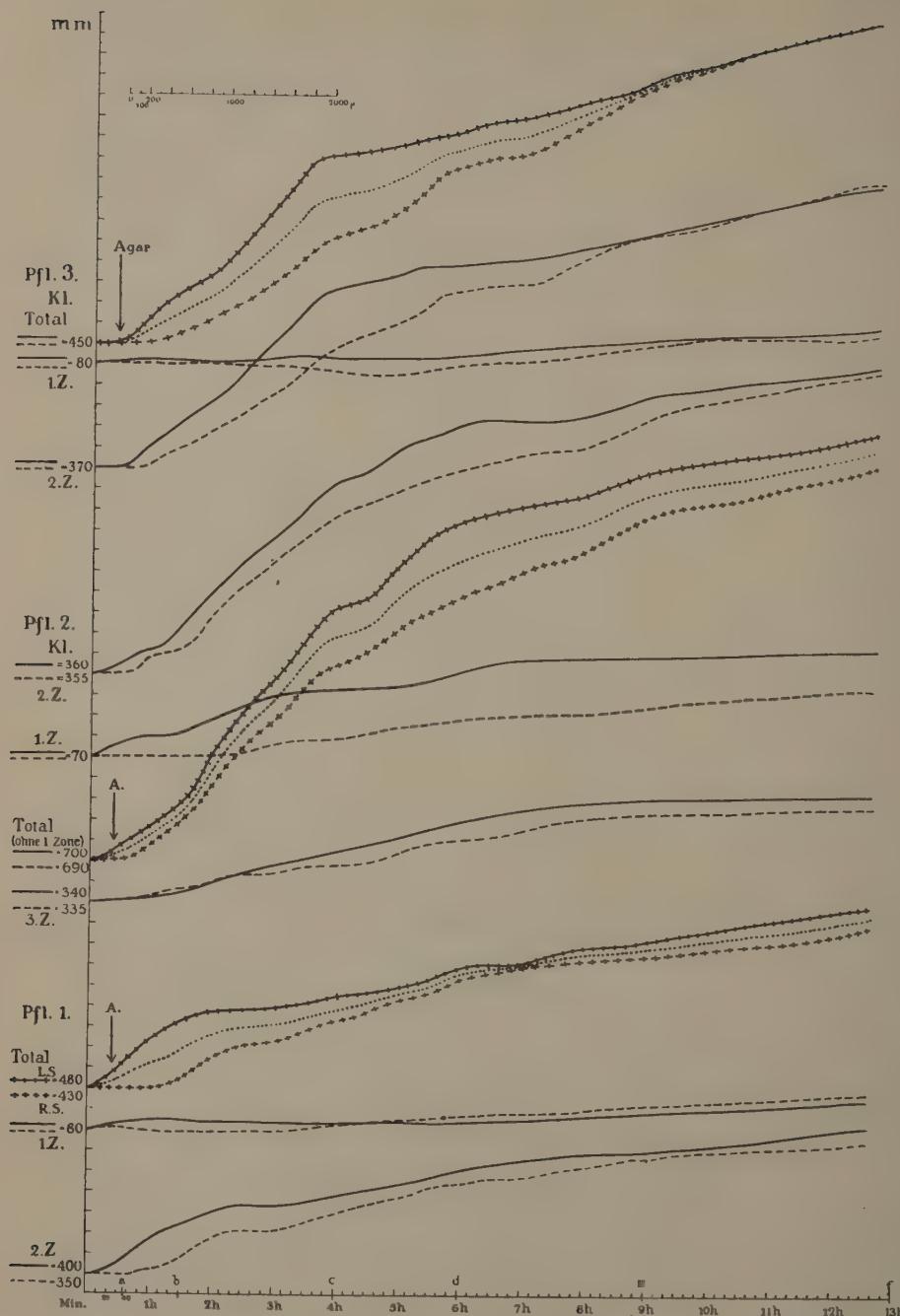


Fig. 2. W 10. Wuchsstoffkrümmung von 3 Pfl. Jede Pfl. einseitig mit Agar versehen, auf dem 24 Spitzen 2 Std. lang gestanden haben. Pfl. 1 nicht klinostatiert, Pfl. 2 u. 3 klinostatiert. M. 50:1. (20 μ in der Natur = 1 mm.). (Siehe auch Fig. 2a).

je eine frisch dekapitierte Pflanze versehen worden ist, sodann wurden 2 Pflanzen klinostatiert, während 2 vertikal stehen blieben. Durch eine spezielle Anordnung, die der eine von uns anderen Orts genauer beschreiben wird, konnten wir alle 4 Pflanzen gleichzeitig auf einem Filme photographieren, wodurch möglichste Konstanz der äusseren Bedingungen gewährleistet war. Wir benutzten für diesen Versuch *Wasserpflanzen*,

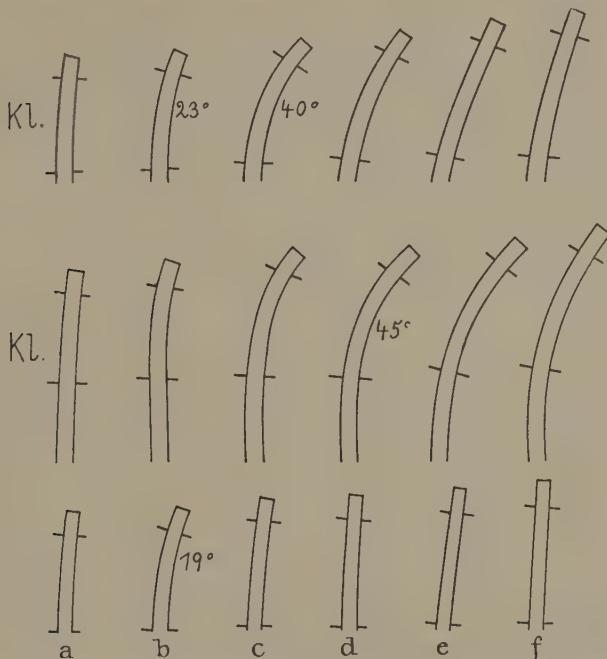


Fig. 2a. Verschiedene Krümmungsstadien derjenigen Pflanzen, deren Wachstumskurven Fig. 2 zeigt. (Nach den Filmbildchen gezeichnet). Die oberen 2 Reihen zeigen die Krümmungen der klinostatierten, die untere Reihe die Krümmungen der nicht klinostatierten Pflanze an. Buchstabenbezeichnungen in Fig. 2 und 2a übereinstimmend.

deren Rotation dadurch ermöglicht wurde, dass sich ihre Wurzeln in mit Wasser getränkter Watte befanden, eine Methode, mit deren Anwendung unseren Erfahrungen nach keine Nachteile irgendwelcher Art für das Wachstum der Koleoptile verbunden sind¹⁾.

Fig. 3. zeigt eine geotropische Krümmung, hervorgerufen durch Horizontalliegen während 30 Minuten. Nach der Reizung wurde parallel zur horizontalen Klinostatenachse rotiert, wobei mit Hilfe eines Epidiaskospiegels (siehe die Beschreibung unserer Apparatur in Rec. trav. bot. néerl.

¹⁾ Fig. 2 gibt nur den Wachstumsverlauf einer nicht rotierten Kontrollpflanze wieder, da die andere nicht mitphotographiert worden ist.

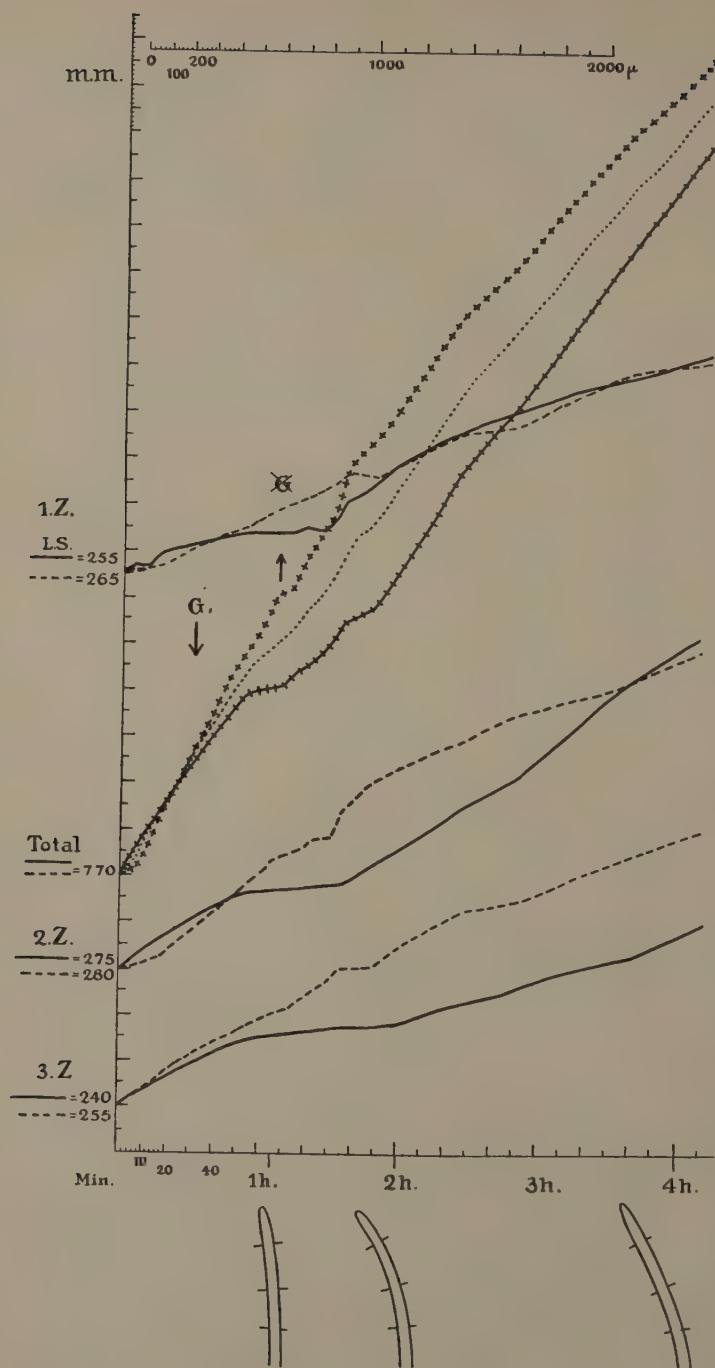


Fig. 3. G 5. Geotropische Krümmung nach 30° Horizontalliegen.
M. 50 : 1. (20 μ in der Natur = 1 mm.)

Vol. 27, 1930) die kinematographische Registrierung durch die gleiche Anordnung erfolgen konnte, wie wir sie gewöhnlich bei der Registrierung phototropischer Krümmungen benutzen, wobei also senkrecht zur horizontalen Klinostatenachse rotiert wird.

Die Pflanzen von Fig. 1 und 3 sind Erdpflanzen, die der Wärmevorbehandlung (l.c., S. 617) zwecks Mesokotylverringerung unterzogen waren.

Wenn wir nun unsere 3 Kurvendarstellungen, die aus einer grösseren Anzahl ähnlicher Versuchsergebnisse ausgewählt sind, genauer untersuchen, so müssen wir zunächst im Auge behalten, dass, vielleicht abgesehen von der 3. + phototropischen Krümmung bei Totalbeleuchtung (Siehe l.c. S. 816, Anmerkung) und allen ähnlichen Fällen, wo starke Beleuchtung direkt die Dehnbarkeit der Zellwände beeinträchtigt, eine Krümmung nur dann auftreten kann, wenn zwischen beiden Seiten einer Koleoptile eine bestimmte Differenz in der Wuchsstoffmenge besteht. Die *Minimumdifferenz an Wuchsstoff*, die gerade eine Krümmung hervorbringen kann, wird nun je nach der Art der Einwirkung der verschiedenen Faktoren bei einer Pflanze, die gereizt wird, bald früher, bald später, erreicht sein, womit dann die Krümmung ihren Anfang nimmt.

Am einfachsten ist in bezug hierauf die *geotropische Krümmung* zu verstehen. Der schon in der wachsenden Zone vorhandene Wuchsstoff wird lokal während der Reizung von der oberen Organseite nach der unteren Seite transportiert, wie DOLK (1929, 1930) zeigen konnte, dazu wird überdies die Abflussrichtung in der Spitze so stark beeinflusst, dass die Zenithseite der Pflanze kaum mehr Wuchsstoff bekommt. Der horizontale Transport des Wuchsstoffes im wachsenden Organteil, also unterhalb der Spitze, ist die Ursache dafür, dass die „*Minimumdifferenz an Wuchsstoff*“ sehr bald erreicht wird. In der Tat wächst die eine Seite gleich nach Beginn der Rotation (nach 30 Min., Ende der Reizung) eine Zeit lang nicht mehr, und folglich muss hieraus sekundär sofort eine Krümmung resultieren. Wenn so der Vorgang der eigentlichen sekundären Krümmung gut verständlich ist, so ist uns doch die Art und Weise, in welcher die Schwerkraft die Wuchsstoffverlagerung veranlasst, mithin der primäre Vorgang, noch unbekannt.

In diesem Punkte ist wiederum die „*künstliche Wuchsstoffkrümmung*“ leichter zu überschauen. Auf die dekapierte Pflanze wird einseitig Wuchsstoff enthaltender Agar aufgesetzt, dieser diffundiert nach unten, und aus der grossen Wuchsstoffdifferenz zwischen beiden Seiten ergibt sich die Krümmung. Charakteristisch ist aber in unserem Fall, dass auch die Seite wächst, die ursprünglich gar keinen Wuchsstoff bekommen hat. Die einzige Möglichkeit ist, dass der Wuchsstoff nicht ausschliesslich an der einen Flanke hinabgeht, sondern infolge des grossen Konzentrationsunterschiedes im Spitzenbereich auch z. T. auf dem Wege des horizontalen Transportes nach der anderen Seite (selbst dann, wenn noch gar keine geotropische „*Antireaktion*“ vorhanden ist, die diesen Vorgang begünstigen würde.) dringt. Daher wird die *Minimumdifferenz an Wuchsstoff* erst

später als bei einer geotropischen Krümmung erreicht, und gleichzeitig damit tritt die Krümmung auch erst später auf.

Indessen ist nicht immer bei künstlichen Wuchsstoffkrümmungen durch einseitig aufgesetzten Wuchsstoff ein *sofortiges* Weiterwachsen derjenigen Flanke, die keinen Wuchsstoff bekommen hat, festzustellen. Verschiedene Filme von uns zeigten deutlich, dass erst *einige Zeit nach* Aufsetzen des Wuchsstoffes die konkave Organseite wieder ihr Wachstum aufnimmt, während dessen allerdings die Krümmung noch immer weiterschreitet. In diesen Fällen muss demnach der Wuchsstoff entweder in seiner horizontalen Wanderung irgendwie gehemmt werden, oder man könnte auch mit SÖDING (1929) annehmen, dass die durch die Dekapitation entstandenen Wundhormone anfänglich die Wirksamkeit des Wuchsstoffes dort, wo er nur in kleiner Konzentration vorhanden ist, aufheben.

Bei einer künstlichen Wuchsstoffkrümmung übt ferner, wie wir es auch von den phototropischen Reaktionen her kennen (Vgl. S. 551), die geotropische Antireaktion einen wichtigen Einfluss auf die Grösse der Krümmung aus. Fig. 2 zeigt, dass die Krümmung der nicht rotierten Pflanze viel schneller als die der rotierten Pflanzen zurückgeht. Dass dies nicht an der zugeführten Wuchsstoffmenge liegt (in unserem Falle trocknete der Agar der nicht rotierten Kontrollpflanze etwas schneller aus!) sieht man aus dem Vergleich der totalen Wachstumskurven der Organmedianen (punktiert gezeichnet), denn diese verlaufen bei Pfl. 1 (nicht rotiert) und Pfl. 3 (rotiert), macht die stärkste Krümmung) so ziemlich gleich. Wir können daher annehmen, dass der Geotropismus auch bei einer künstlichen Wuchsstoffkrümmung den horizontalen Wuchsstofftransport zur konkaven Seite begünstigt, und dadurch im Verein mit den anfänglich vorhandenen Wuchsstoffkonzentrationsunterschieden *die Grösse der Grenzwinkel* (Vgl. Fig. 2a), welche bei „Wuchsstoffpflanzen“ auftreten, bestimmt wird.

Am schwierigsten liegen die Verhältnisse bei der phototropischen Krümmung. Hier haben wir wohl (einen einfachen Fall betrachtet, wie z.B. bei alleiniger Spitzenbeleuchtung vorhanden ist,) schon hinsichtlich der Aenderung der Abflussrichtung des Wuchsstoffes mit verschiedenen Möglichkeiten zu rechnen. Das Schwierige nämlich ist der Umstand, dass der Lichteinfluss je nach der Intensität des einwirkenden Lichtes sehr verschiedenartig sein kann und anscheinend nach der Art des Verhaltens komplizierter chemischer Reaktionen verläuft, welche, durch die Energiezufuhr aus ihrem ursprünglichen Gleichgewicht gebracht, nach einem neuen von anderem Energieinhalt streben. (Vgl. dazu NUERNBERGK, 1929, S. 51, 52). So ergeben sich folgende Möglichkeiten: Z.B. kann bei schwächerem Lichte sofort eine ziemlich rapide Aenderung der Abflussrichtung entstehen, welche eine starke Krümmung erzeugt (Vgl. l.c. S. 623, Fig. 3 und l.c. S. 811, Fig. 1), es kann aber auch bei stärkerem Lichte überhaupt keine Aenderung der Abflussrichtung eintreten (Indifferenzstadium: vgl. l.c., S. 813), oder es ergibt sich nur eine geringe Wuchsstoff-

verschiebung und infolgedessen kleine Krümmung (Vgl. l.c. S. 811, 812, Fig. 2), oder schliesslich, die Abflussrichtung ändert sich anfangs stark, aber infolge dauernder intensiver Belichtung wird bald der „Gleichgewichtszustand des Chemischen Systems“ in der Spitze verändert, und infolgedessen läuft nach einiger Zeit der Wuchsstoff wieder gleichmässig an beiden Flanken herab, sodass die Krümmung nicht weiter geht und stationär wird.

Diese eigenartigen Erscheinungen machen es verständlich, dass die „Minimumdifferenz an Wuchsstoff“ zu ziemlich verschiedenen Zeiten erreicht werden kann, oder, mit anderen Worten, dass die Krümmung verschieden spät nach Beginn der Reizung beginnt¹⁾. In Mindestfalle ist die Minimumdifferenz *nicht früher* als bei einer „künstlichen Wuchsstoffkrümmung“ vorhanden, öfters tritt sie aber auch sehr viel später auf, aber *niemals* erscheint sie so bald nach der Reizung wie bei einer geotropischen Krümmung. Wenn man nun noch hinzunimmt, dass bei einer phototropischen Krümmung die einseitige Ablenkung des Wuchsstoffes nie so stark ist wie bei einer geotropischen Krümmung, vielmehr ebenso wie öfters bei einer „künstlichen“ Wuchsstoffkrümmung immer noch ein Teil des Wuchsstoffes an der dem Lichte zugewandten Seite herabfliesst, so kann man wohl eine gewisse Analogie zwischen dem sekundären Verlauf einer phototropischen Krümmung und einer „künstlichen“ Wuchsstoffkrümmung ziehen, muss aber doch beachten, dass die primären Faktoren, die in beiden Fällen die Krümmungen veranlassen, nicht allein ihrer äusseren Natur nach, sondern auch ihrer inneren Natur nach in Hinsicht auf die Vorgänge in der Pflanze selbst *völlig verschiedener Art* sind. Entsteht doch auch eine künstliche Wuchsstoffkrümmung stets zu einem ziemlich gleichbleibenden Zeitpunkt nach Aufsetzen des Agars, während eine phototropische Krümmung oft erst beträchtlich später in Erscheinung tritt, oder manchmal überhaupt ausbleibt.

Wir wollen nun noch den weiteren Verlauf der phototropischen Krümmung in Fig. 3 etwas besprechen, da bei ihm auch der meist vorhandene zusätzliche Einfluss des Geotropismus sehr anschaulich zu Tage tritt. Etwa 2½ Stunden nach Beginn der Krümmung entsteht eine Art Gleichgewichtslage; die Krümmung geht nämlich nicht weiter, was so zu erklären ist, dass nunmehr der infolge der Beleuchtung von der Spitze einseitig herabdiffundierende Wuchsstoff zum Teil durch die Gegen-

¹⁾ Viele Versuche von uns ergaben z. B., dass die *Reaktionszeit* bei der Reizschwelle ziemlich lang ist, im Bereich der intensiven 1. Krümmung abnimmt, dagegen bei der 2. Krümmung wieder länger wird. Vgl. dazu auch die Befunde von ARISZ (1915), z.B. Fig. 7, S. 70 u. a. O. Im Gegensatz zu ARISZ halten wir jedoch an der Annahme BLAAUW's (1909) fest, dass die Bestimmung der Reaktionszeit, d.h. des Zeitpunktes des Eintritts der makroskopisch sichtbaren Reaktion (besonders an der Hand von Wachstumskurven), ziemlich genau möglich ist. Unsere bisher gebrachten *Totalwachstumskurven* zeigen deutlich, dass mit *Beginn* der Krümmung dieser „neuen Phase“ der ganzen Krümmungsreaktion nach BLAAUW, stets ein *plötzliches Divergieren* der beiden Kurvenglieder (linke u. rechte Seite) verbunden ist.

wirkung des Geotropismus wieder nach der beleuchteten Seite transportiert wird. Nun werden nach weiteren 3 Stunden beide Reize aufgehoben, die Belichtung hört auf, und die Pflanze wird rotiert. Obwohl jetzt die Pflanze gewissermassen ungereizt ist, so hat wohl doch die sehr nachhaltige und intensive Beleuchtung der Spitze die Wuchsstoffabflussrichtung so gründlich zuvor beeinflusst, dass diese noch sehr lange in ihrem vorherigen Zustande weiter bestehen bleibt (Wofür man in jeder starken phototropischen Krümmung, die durch einen kurzen Lichtreiz bedingt wird, ein gutes Beispiel finden kann; vgl. z.B. l.c. S. 811, Fig. 1.), während im Gegensatz dazu die Wirkung des Geotropismus sehr schnell abklingt. Man sieht dann auch, dass die Pflanze wieder sehr stark weiter zu krümmen beginnt, und zwar in allen Zonen gleichzeitig — eine typische Parallel zu den Erscheinungen bei Eintreten einer geotropischen Krümmung, wo die Krümmung ebenfalls fast gleichzeitig in allen Zonen anfängt. Die eine Seite sistiert ihr Wachstum sehr erheblich, und zum Schlusse haben wir eine starke Ueberkrümmung vor uns, wobei die Spitze der Pflanze schräg nach unten zeigt. Es ist natürlich möglich, dass diese Ueberkrümmung nicht ganz ausschliesslich eine Folge der einseitigen Wuchsstoffablenkung in der Spitze ist, dass vielmehr auch durch das lange einwirkende Licht die Dehnung der Zellwände auf der beleuchteten Seite direkt beeinflusst worden ist (trotz Spitzenbeleuchtung kann man das annehmen, vgl. l.c. S. 816, Beschreibung der 3. + Krümmung), aber dadurch wird unsere Auffassung prinzipiell nicht umgestossen, höchstens müsste man der Meinung zustimmen, dass diese Beeinflussung der Dehnung der Zellwände durch das Licht durch gleichzeitige Einwirkung der Geotropie in ihrer Wirkung herabgesetzt wird. Indessen ist diese zusätzliche Annahme in unserem Falle von keiner besonderen Bedeutung, ausserdem fehlen darüber noch experimentelle Unterlagen.

Wo wir eben gesehen hatten, wie der Geotropismus eine phototropische Krümmung hintenan zu halten vermag, möchten wir es nicht unterlassen, noch auf einen weiteren Faktor aufmerksam zu machen, der ebenfalls auf die Stärke einer phototropischen Krümmung einen gewissen Einfluss ausüben kann, besonders dann, wenn diese Krümmung sehr schwach ist. Schon BREMEKAMP (1925), LANGE (1925) und PISEK (1926) haben auf die *Dorsiventralitätskrümmungen* aufmerksam gemacht, welche immer nach längerer Rotation der Koleoptilen auftreten, wobei es nach unseren Erfahrungen gleichgültig ist, ob die Pflanzen parallel oder senkrecht zur horizontalen Klinostatenachse rotieren. Die Dorsiventralitätskrümmungen sind daher nicht mit den „Rotationskrümmungen“ ZIMMERMANN (1927) zu vergleichen und können folgendermassen verstanden werden: Bei einer Koleoptile, die sich in reizlosem Zustande befindet (Klinostatenrotation) sind die inneren mechanischen Spannungen zwischen den einzelnen Zellschichten nicht nach allen Seiten die gleichen. Die vom Korn abgekehrte Seite hat nur sehr wenige Zellreihen, die nach dem Korne zugewandte viele, während im übrigen die Gefässbündel links und rechts in dem Hohl-

zylinder der Koleoptile (von der durch Korn und Koleoptile gebildeten Dorsiventralitäts-Ebene aus betrachtet) an der Schmalseite liegen und einer etwaigen leichten Krümmung in dieser Richtung entgegenarbeiten würden. Stellt man nun etwa eine Pflanze horizontal, das eine Mal mit dem Korn nach oben, das andere Mal aber umgekehrt, und belastet sie sodann mit einem kleinen, an einem Fäddchen hängenden Gewicht, so findet man tatsächlich, dass im ersten Fall eine grössere Durchbiegung stattfindet. Die folgende Tabelle mag das veranschaulichen:

Belastung horizontal liegender Pflanzen an der Spitze mit einem Gewicht von 0.2 bzw. 0.5 g (je 5—6 Pflanzen). Pfl. bei $a \pm 3$ cm, bei $b \pm 2$ cm lang.

Mittlere Spitzenabweichung der Pflanzen in mm.	Mit dem Korn nach oben liegend		Mit dem Korn nach unten liegend	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Unbelastet	3; 5; 5;	0; 0; 0	3; 6; 6;	3; 3
Belastet	9; 10; 10;	3; 3; 3	8; 10; 10;	5; 5

Wird also eine Pflanze rotiert und der geotropische Einfluss aufgehoben, so werden sich nach und nach die beim weiteren Wachstum auftretenden inneren Spannungen ausgleichen wollen, und das geschieht dadurch, dass sich die Koleoptile vom Korne weg krümmt. Im normalen senkrechten Stand wird der Geotropismus dieses natürliche Krümmungsbestreben immer wieder korrigieren, und zwar dadurch, dass etwas mehr Wuchsstoff nach der Seite mit der dünneren Wand transportiert wird.

Um diese Annahme wahrscheinlicher zu machen, haben wir folgenden Versuch gemacht: Es wurden 2 Pflanzen senkrecht zur horizontalen Klinostatenachse 2 Std. lang rotiert, bis sich eben der Anfang einer dorsiventralen Krümmung zeigte. Nunmehr wurde, während der Versuch weiter lief, an der Steuerscheibe des Klinostaten (Vgl. E. NUERNBERGK, 1929a) ein Kontakt derart eingefügt, dass die Pflanzen alle 12 Minuten genau 30 Sekunden lang in horizontaler Lage, mit dem Korne nach oben befindlich, geotropisch gereizt wurden. Der Versuch lief dann noch weitere 9 Std., und ergab schliesslich, dass nicht nur die eben angefangene Dorsiventralitätskrümmung sistiert wurde, sondern fast sogar eine ganz schwache Krümmung nach dem Korne zu eingetreten war. (Fig. 4.) Die Pflanzen hatten dadurch die Form eines sehr flachen „S“ angenommen. Da im übrigen andere Pflanzen, wenn sie so lange ohne geotropische Kompensation rotiert waren, stets sehr ausgeprägte Dorsiventralitätskrümmungen zeigten, so kann man aus unserem Versuche schliessen, dass eine 30 Sek. lange geotropische Horizontalreizung in Abständen von 12 Minuten gerade das Mass sehr wenig überschreitet, das nötig ist, um die natürliche Dorsiventralitätskrümmung eben kompensieren zu können.

Dass die mechanischen Momente, die u.E. nach einer Dorsiventralitäts-

krümmung zu Grunde liegen, bei sehr schwachen phototropischen Krümmungen sehr wohl eine Rolle spielen können, wollen wir an unseren

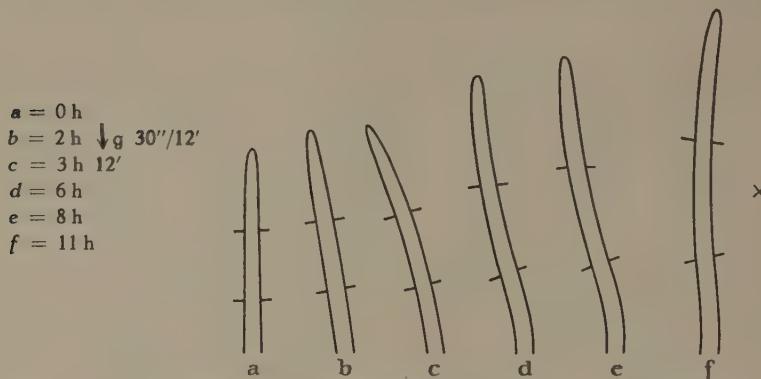


Fig. 4. Kompensation einer Dorsiventralitätskrümmung durch intermittierende geotropische Reizung.

[$30''/12'$ horizontale Lage]. [Nach den Filmbildern gezeichnet]. \times = Kornseite.

Versuchen über die Bestimmung der Reizschwelle für $\lambda = 436\text{ }mu$ bei der Avenakoleoptile zeigen.

Durch eine grosse Anzahl subjektiv beobachteter und auch kinemographierter Versuche konnten wir feststellen:

Die Reizschwelle von vorgewärmten Erdpflanzen (Sorte „Siegeshafer“ von SVALÖF, Ernte 1927), 1—1.5 cm, lang

liegt für $\lambda = 436\text{ }mu$	<i>Beleuchtung</i>	
	breitseitig	bei etwa $0.22\text{ Erg}/(\text{qcm sec.})$
schmalseitig	„ „	$0.28—0.55$, im Mittel = $0.42\text{ Erg}/(\text{qcm sec.})$, mehr nach oben tendierend

wenn 2—3 mm der Spitze beleuchtet werden. *Kein Klinostatieren* ¹⁾.

Breitseitig beleuchtet, ist also die Pflanze im Bereich der Reizschwelle mindestens etwa 1.8—2 fach empfindlicher als schmalseitig beleuchtet. auch kann man bei schmalseitiger Beleuchtung nicht die bekannte Spitzensymmetrie feststellen.

Wir nehmen nun mit SIERP u. SEYBOLD (1926) und LANGE (1927) an, dass nur etwa 0.5—1 mm der äussersten Spitze praktisch für die Perzeption eines so schwachen Lichtreizes, wie er der Reizschwelle entspricht, in Betracht kommen, und stellen an der Hand unserer Filmbilder die Flächengrösse der *Projektionen* der Spitzenbreit- und Schmalseite in 0.5—1 mm Höhe fest. Diese ist :

¹⁾ Aehnliche Ergebnisse hinsichtlich der verschiedenen Empfindlichkeit der Breitseite und Schmalseite der Koleoptilen fand auch LANGE (1925), dessen Resultate dadurch noch divergierender sind, dass die Pflanzen nach der Beleuchtung rotiert wurden, wodurch das dorsiventrale Krümmungsbestreben einen Einfluss ausüben konnte.

Flächengrösse der Projektion der	Verhältnis	Sp.-breits. Sp.-schmals.
Spitzenbreitseite in 0.5 mm Höhe = 0.290 qmm		
„ schmalseite „ „ „ = 0.1804 „	= 1.606	
Spitzenbreitseite in 1 „ „ „ = 0.771 „		
„ schmalseite „ „ „ = 0.538 „	= 1.43	

Würde jetzt das Verhältnis zwischen Empfindlichkeit der Breitseite und Empfindlichkeit der Schmalseite genau der Grösse der beleuchteten Projektionen entsprechen, so müsste es 1.4—1.6 sein, es ist aber in Wirklichkeit mindestens 1.8—2, also grösser. Wir haben daher daraus zu schliessen, dass tatsächlich die Reizschwelle der schmalseitig beleuchteten Pflanze durch das mechanische Widerstandsmoment, das einer Krümmung entgegentritt, etwas erhöht wird. Man könnte dagegen höchstens den Einwand machen, dass vielleicht die Lichtreflexion an der Epidermis bei einer schmalseitig beleuchteten Pflanze etwas grösser als bei einer breitseitig beleuchteten ist, doch ist dieser Einwand noch nicht experimentell bewiesen worden.

LITERATURVERZEICHNIS.

ARISZ, W. H. (1915): Untersuchungen über den Phototropismus. Rec. trav. bot. néerl. **12**, 70, 189 ff, 193 ff. u. Taf. O.

BLAAUW, A. H. (1909): Die Perzeption des Lichtes. Rec. trav. [bot. néerl. **5**, 34 ff.

BREMEKAMP, C. E. B. (1925): Das Verhalten der Graskeimlinge auf dem Klinostaten. Ber. D. bot. Ges. **43**, 159.

DU BUY, H. G. und NUERNBERGK, E. (1929): Ueber das Wachstum der Koleoptile und des Mesokotyls von *Avena sativa* unter verschiedenen Aussenbedingungen. Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, **32**, 614.

——— (1929a): Weitere Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf das Wachstum von Koleoptile und Mesokotyl bei *Avena sativa*. II. Mitteilung Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, **32**, 808.

DOLK, H. E. (1929): Ueber die Wirkung der Schwerkraft auf Koleoptilen von *Avena sativa* II. Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, **32**, 1127.

——— (1930): Geotropie en Groeistof. Diss. Utrecht, S. 29ff, 43ff.

LANGE, (S. (1925): Ueber autonome Krümmungen der Koleoptile von *Avena* auf dem Klinostaten. Ber. D. bot. Ges. **43**, 438.

——— (1927): Die Verteilung der Lichtempfindlichkeit in der Spitze der Haferkoleoptile. Jahrb. wiss. Bot. **67**, 1.

NUERNBERGK, E. (1929): Phototropismus und Phototaxis bei Pflanzen. Handb. norm. u. pathol. Physiol. **12**, I, S. 51, 52. Berlin.

——— (1929a): Ein elektrischer intermittierender Klinostat usw. Ber. d. Bot. Ges. **47**, 44.

PISEK, A. (1926): Untersuchungen über den Autotropismus der Haferkoleoptile usw. Jahrb. wiss. Bot. **55**, 460.

ROMEY, L. G. (1927): Ueber die Bedingungen des Kohlensäuretransports zu den Chloroplasten. *Flora N. F.* **21**, 125 ff.

SIERP, H. und SEYBOLD, A. (1926): Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Spitze und des Stumpfes in der Koleoptile von *Avena sativa*. *Jahrb. wiss. Bot.* **65**, 592.

SÖDING, H. (1929): Weitere Untersuchungen über die Wuchshormone der Haferkoleoptile. *Jahrb. wiss. Bot.* **71**, 184, 191, 192.

WENT, F. W. (1928): Wuchsstoff und Wachstum. *Rec. trav. bot. néerl.* **25**, 1.

————— (1928a): Die Erklärung des phototropischen Krümmungsverlaufs. *Rec. trav. bot. néerl.* **25** A, 483.

ZIMMERMANN, W. (1927): Die Georeaktionen der Pflanze. *Erg. Biol.* **2**, 174. Berlin.

Botanisch Laboratorium.

Utrecht, Mai 1930.

Geology. — *The mineralisation of the Tuscan Mountains in connection with their tectonic evolution.* By Jhr. P. DE WIJKERSLOOTH. (Communicated by Prof. H. A. BROUWER.)

(Communicated at the meeting of May 31, 1930).

Introduction to the Tectonic.

In the year 1907 STEINMANN¹⁾ pointed out that the Tuscan Apennines are to be considered as the direct continuation of the western Alps. The Tuscan mountains are also of the alpine type and are just like the Alps built up by overthrust-masses formed out of the early Tethys-geosyncline.

LENCEWISZ²⁾ and TILLMANN³⁾ studied the tectonic structure of northern Tuscany in detail and distinguished three different overthrust-masses :

I. The "Ligurides" corresponding to the Peniinicium of the West-Alps. They are chiefly represented by the Eocene formation known as the "Flysch" ;

II & III. The "Tuscanides", the equivalents of the East-Alpine nappes to be distinguished into :

II. Tuscanide 2, the upper East-Alpine overthrust-sheet represented by Eocene, Cretaceous, Jurassic, and Rhaetian.

III. Tuscanide 1, the lower East-Alpine overthrust sheet, which consists of an Eocene-Mesozoic-complex, the base of which is formed generally by the Verrucano.

The author investigated the southern part of the "Catena Metallifera" (the name for the Tuscan Mountains because of their mineral-richness) and particularly the region near Campiglia Marittima and Massa Marittima besides the island of Elba.

The same tectonic units as occurring in the northern part of Tuscany seem to appear also here only with the restriction, that the nappe Tuscanide 2 is generally limited to the Lias and to the Rhaetian and that the nappe Tuscanide I consists of squeezed-out lenses of thin alternating banks of limestone and schist (probably of Upper-Triassic-Karnian- age) and of Verrucano.

¹⁾ G. STEINMANN, Alpen und Apennin. Zeitschr. d. D. Geol. Ges. Bd. 59, Monatsber., 8/9 1907, p. 180.

²⁾ LENCEWISZ, St., Profile geologiczne przez Apennin Toskanski. C.R. Soc. sc. Vars. 1917.

³⁾ N. TILLMANN, Tektonische Studien in der Catena metallifera Toscanas. Geol. Rundschau, Sonderband 1906, p. 631.

As a consequence of the fact that the mining of the iron-ores (haematite, magnetite, pyrite) in Tuscany is very intensive to day, it is possible to study the thrustplanes over large areas, all ore-lenses being situated on these planes ; a fact to be dealed with more particularly in this paper.

These thrustplanes bear all the characteristics of tectonic movements ; polished fragments of lime-stone and angular parts of schist form fault-breccia's accompanied by large slickensides.

Masses of basic rocks — the ophiolites — originated from the deeper parts of the geosyncline during the tectonic development are to be observed everywhere in the Flysch of the Ligurides. They give evidence of the alpine-type of the Tuscan Mountains. In this Flysch-ophiolite-zone, which is widely distributed in southern Tuscany, windows, showing the two underlying East-Alpine nappes, are found in the limestone-ridges of Campiglia Marittima and Massa Marittima.

Toward the end of this Tertiary orogenetic phase granite-magmas ascended at many places, for instance at Campiglia, Gavorrano, Elba and Giglio.

As they show the influence of tectonic action, their age is not post-, but syn-tectonic, which is born out by the following facts :

The Gavorrano-granite having broken up Tuscanide 1 intruded along the overthrustplane between the Tuscanide-nappes.

This somewhat porphyric biotite-granite has a brecciated structure at several places and the transition between the latter and the overlying Tuscanide 2 is extremely sharp without any indication of contact-metamorphism.

Therefore this contact must be tectonic ; this conclusion being confirmed by the fact that the contact of the granite often shows a polished surface. On the contrary contactmetamorphic blocks, consisting of pyroxenes and garnets occur at Val d'Aspra near Massa Marittima in the brecciated zone of the overthrustplanes between the Ligurides and Tuscanides. They are now found far from the intrusive body, and represent "rootless" skarn rocks.

A strong argument for the syntectonic genesis of the granites is also found in the well developed granite-mylonitic zone (with a thickness of some 100 meters) at the eastern side of the granite-massive of Mte. Capanne on the island of Elba.

After this Tertiary orogenetic period some faults, striking from N. to S., were formed, which can be easily recognized in the Tuscan landscape.

The geology and genesis of the ore-deposits.

After this short introduction to the tectonic evolution of the Tuscan land, we will now consider its influence on the progress of mineralization. For Tuscany is famous for its ore-deposits ; it is one of the richest mineralized regions of the Alpine metallogenetic province.

Two great groups of ore-deposits can be distinguished, strongly differing

in their modes of occurrence in relation to the tectonic structure and in their histologic features (texture and structure).

Group I. The haematite-magnetite-pyrite deposits.

They have the shape of sharply defined lenses and their positions are always closely related to the overthrustplanes and they are never found elsewhere. The dynamic metamorphism and sometimes the contact-metamorphism have left their stamps in the texture of the ores (except in the pyritic ores, see p. 5).

The deposits of the following localities represent this group :

- a. Situated on the overthrustplane between Ligurides and Tuscanides. Rio Torto and Val d' Aspra to the north of Massa Marittima.
- b. Situated on the overthrustplane between Tuscanide I and II. In the Apuan Alps : Mte. Arsiccio (Pietra Santa) Forno Volasco, Strettoia, Valle del Vezza and Val di Radice.

In southern Tuscany : Boccheggiano (with the lenses Baciolo, Botroni, Numero Due, and Valle Buia), Gavorrano, Ravi, Rigoloccio, Niccioleta and Rio Torto.

On Elba : Rio Albano, Rio Marina, Terra Nera, Calamita, and Cala Geneva.

Group II. The tin-, copper-, zinc-, lead-, antimony- and mercury-deposits.

They are limited to joints and faults, both of later date than the Tertiary orogenetic phase, and to granite-contacts and to overthrust-planes.

These overthrust-planes still formed ways of smallest resistance for the post-tectonic-solutions also after the relative movements between the overthrust-sheets being finished.

Neither the dynamic- nor the contact-metamorphism has altered the nature of the deposits of this group.

- a. The following are confined to fault-planes :

The veins of Boccheggiano ; Accesa-Fenice-Capanne ; Serrabottini and Sodacavalli.

- b. Metasomatic masses are found at :

Niccioleta, Bruscoline, Mte. Calvi, Jano (Volterra) Mte. Argentario and Mte. Amiata.

A. The Geology and the Genesis of the Iron-oxide-ores.

These ore-deposits belonging to group 1 are, according to their tectonic position and to their strong dynamic metamorphism without any doubt syntectonic. They were formed during the phase of overthrusting and the ore-solutions must therefore have been originated from magmas, which could produce them during this paroxismal time and hence it seems obvious, that the ophiolitic magma has been the parentmagma, tectonic movements "activizing" the ophiolitic zone.

The iron-ores of Tuscany then belong to the telemagmatic (siderite-) deposits described by P. NIGGLI¹⁾, as a very important group of ore-deposits, which are in close relation to the undifferentiated basic magmas.

In the siderite lenses of the Eastern Alps, belonging to this group, the siderite is partly altered by dynamic-metamorphism into haematite and magnetite (i.c. the deposits of Waldenstein, Zeyring, Hüttenberg, Sterzing, Krems, Turrach a.s.o.). In the Tuscan haematite-magnetite lenses intense dynamic metamorphism has not left any trace of siderite. Microscopical examinations, however, of the haematite ores show that the haematite-lamellae, which can have been transformed wholly or partly into magnetite, are always orientated in a very definitely way — in sets of parallel lamellae which do not touch each other and which embrace cavities, which appear in the polished sections as triangles and quadrangles (rhombs).

This texture resembles in a striking way that of the siderite-hematite-ores of the telemagmatic deposits mentioned above (as i.c. that of Siegerland), where the haematite is found along the cleavage-planes of the siderite-rhomboedron. The resemblance is very suggestive and advocates the same origin for the Tuscan haematites. Among the haematite-aggregations of the island of Elba, it was possible to measure the angle between the sets of parallel lamellae and most times this angle corresponds to the cleavage-angle of 107° of the siderite-rhomboedron. It seems therefore, that the haematite-magnetite ores of Tuscany and Elba are also formed by dynamic metamorphism from siderite. The intensity of the dynamic metamorphism (and of the contact-metamorphism) determined the ratio between haematite and magnetite, because by stronger dynamic (or kaustic) action magnetite is formed from haematite. In the Apuan Alps all the iron-oxide is represented by a finegrained magnetite without any haematite. The dynamic-metamorphism acted here more intensively than in southern Tuscany, which is confirmed moreover by the higher crystallinity of its metamorphic layers. In southern Tuscany haematite-magnetite-aggregations in siderite-rhomboedron-orientation are building up big ore-lenses. This texture is often disturbed by relative movements, from which resulted a flowstructure of brecciated lamellae.

On Elba contact-metamorphism was active during the period of dynamic metamorphism, because we see contact-minerals formed between the parts of the brecciated iron-ore, and at the same time we see these contact-minerals (pyroxene) laminated together with fragments of iron-oxides (magnetite) from which a flow-structure resulted. Contact-metamorphism was therefore only active during a part of the longer period of dynamic metamorphism and the microscopical investigation gives also a new independent proof, that the granite of Elba is not post- but syn-tectonic.

On an economic-geological map the long banded outcrops of the occur-

¹⁾ P. NIGGLI, Versuch einer natürlichen Klassification der im weiteren Sinne magmatischen Erzlagerstätten. Abh. pr. Geol. und Bergw., Bd. I. 1925.

rences of iron-ore (inclusively the pyritic lenses), which vary strongly in thickness, follow the thrustplanes and clearly show the boundaries of the tectonic windows ("Fenster").

B. *The Geology and Genesis of the Pyritic ores.*

Another characteristic of the iron-ore deposits, which we did not yet explain, is the occurrence of rather great amounts of pyrite with the iron-oxides and rather great amounts of iron-oxide in pyritic ore-bodies, which are also found along the thrustplanes. At Rio Tarto we find ore-lenses consisting of iron-ore and pyrite in equal amounts, so that we can speak of a gradual transition between iron-oxide- and pyrite-lenses.

With regard to the same tectonic position as the iron-oxide-lenses, it could seem probable, that the pyritic bodies are also formed by telemagmatic solutions, derived from an ophiolitic magma. But it is an impossibility, that the pyrite-lenses are of syntectonic origin, because they have not been altered by dynamic metamorphism. They must be post-tectonic notwithstanding their syntectonic position and notwithstanding their paragenesis with iron-oxides. Nor these pyritic ores, however, seem to belong to the ore-deposits of group II, which were in post-tectonic time deposited from "restlösungen" of the acid rocks. For iron is practically absent from the deposits of group II and therefore it is not probable, that the pyritic bodies, which are poor in quartz and only contain traces of chalcopyrite, blende, galena and antimonite, were formed by these post-tectonic solutions, which mineralized the joints and faults with quartz and disseminated sulphide-ores of copper, zinc, lead, antimony and mercury and practically without pyrite. Thus the pyritic ores do not belong to the type of the syn-tectonic deposits of group I, nor to the type of the post-tectonic deposits of group II.

In my opinion the pyritic ores cannot have been formed in one geological period, but they have to be considered as a product of two periods of mineralization. They have inherited their tectonic position from the haematite-magnetite ores and have derived their sulphide-character from the sulphuretted-hydrogen-solutions, which played an important part in the mineralization of group II. The syntectonic iron-oxide-ores have undergone a metamorphism into pyrite-ores in post-tectonic time. G. BERG¹⁾ has first drawn attention to the influence of one period of mineralization on the deposits of an earlier period of mineralization. He has pointed out, that we must distinguish this phenomenon from the telescoping effect- a process of overlapping, which is performed in one period of mineralization.

In 1928 he shows, that ore-solutions of grano-dioritic origin can transform ("rejuvenate") the ore-deposits connected with the basic magmas of the tectonic phase, but he could not give any good example of this sup-

¹⁾ G. BERG, Zonal distribution of ore-deposits in Central-Europe. Econ. Geol. Vol. 22 1927.

position. The great number of pyrite-ironoxide-lenses of Tuscany, formed by this rejuvenation-process, is a striking confirmation of G. BERG's¹⁾ hypothesis. This action of the rejuvenation-process has been deduced necessarily from considerations on the tectonic evolution of Tuscany. Moreover we will mention now some of the numerous facts, which point to the same conclusion and which are the result of my microscopic study of all the ore-bodies in exploitation in Tuscany and on Elba to-day. A more extensive account of this study will be given in another publication.

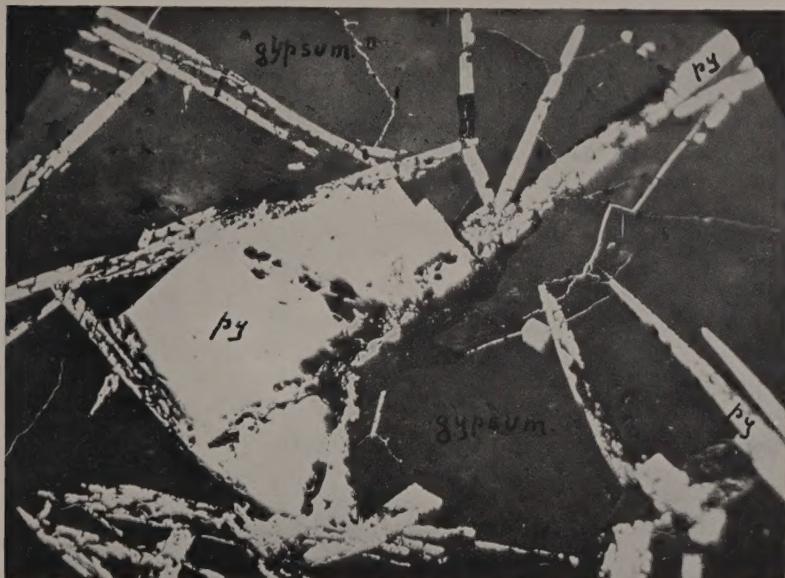
It was found, that the pyrite-ironoxide-lenses of Rio Torto, situated along the overthrust-plane Ligurides-Tuscanides, consist for the greater part of pyrite pseudomorphic after haematite (see Photo I). The pyrite-lamellae embedded in gypsum, have the orientation and the same dimensions as the haematite-lamellae, which have not been rejuvenated. As far as known to me pyrite pseudomorphic after haematite has not yet been described in such a considerable amount. For pyrite pseudomorphic after haematite is the essential constituent of the pyrite-lenses at Rio Torto.

They are lenses with a thickness of circa 20 Meter and of great horizontal dimensions. Nevertheless the pseudomorphosis of pyrite after haematite is an exception even in Tuscany, for it appears only there, where there is a matrix formed by gypsum or quartz. The pseudomorphosis was not a result of molecular replacement, but the haematite (magnetite) was first resorbed and the space thus left (sometimes intermediately filled with gypsum) was subsequently filled up by pyrite. The H_2S -solutions resorbed the iron-oxides and at the same time they precipitated their dissolved iron in the form of pyrite. In all probability the iron of the haematite was held in a colloidal phase as iron-sulphide by the protecting power of H_2S (peptization-effect) and in connection with the varying H_2S -content and therefore by varying protecting power, resorption and deposition alternated in turns. The occurrence of melnikowite-pyrite justifies the idea, that there was once an intermediate colloidal iron-solution. From these iron-solutions crystallized idiomorphic crystals as cubes and pyritohedrons and if the resorption and crystallization would have been complete, we should never have had any microscopical indication of the iron-ore-evolution. Fortunately the growing crystals of pyrite preserved for us the remembrance to the earlier oxide-stage of the iron by inclusion of the last remnants of the resorbed haematite-magnetite-lamellae and on the other side the half resorbed haematite-magnetite-lamellae have left, also after their total resorption, their negatives in the pyrites as a durable remembrance of their existence in former times (see Photo I).

For in many cases the pyrite has not been able to fill wholly the spaces left by the rests of the ironoxides, which have been totally resorbed afterwards. The pyrite, prevented in building up ideal crystals by the half

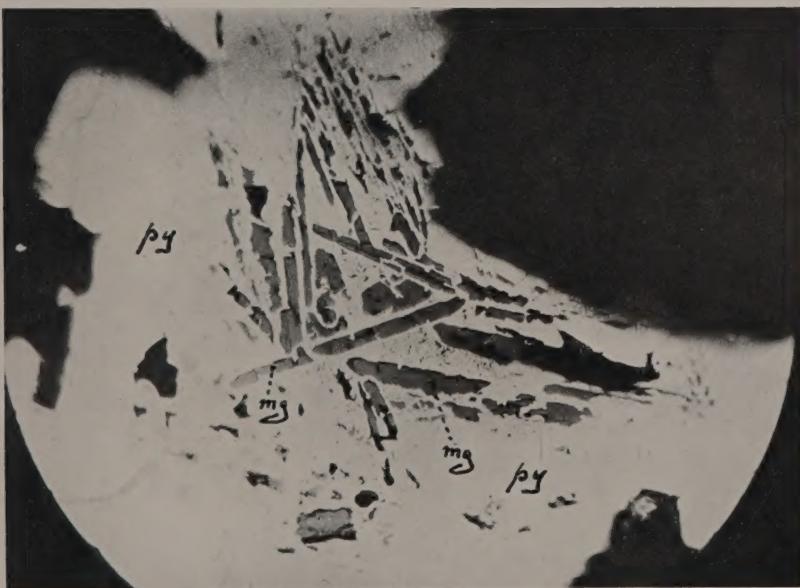
¹⁾ G. BERG, Ueber den Begriff der Rejuvenation und seine Bedeutung für die Beurteilung von Mineralparagenesen. Zeitschr. f. pr. Geol. 1928, p. 17.

P. DE WIJKERSLOOTH: THE MINERALIZATION OF THE TUSCAN MOUNTAINS IN CONNECTION WITH THEIR TECTONIC EVOLUTION.



py = pyrite; mg = magnetite; hm = haematite.

Photo I 200 X



py = pyrite; mg = magnetite; hm = haematite.

Photo II 185 X

resorbed ironoxide-lamellae, was, in this case, not growing fast enough to include them, before they were totally resorbed by the H_2S -solution. The pyrite with the holes, resulted from the resorbed ironoxides, is thus the form of transition between the pyrite with the inclusions of ironoxide (see Photo II) and the pyrite ideally crystallized. From the included iron-oxide-parts it is possible to reconstruct the haematite-magnetite-lamellae, which have been present in the metamorphic stage (see Photo II). The same sets of parallel lamellae orientated in triangles and quadrangles as mentioned above result from the reconstruction. Consequently we conclude, that the pyrite ore-bodies have been the same haematite-magnetite-ore-bodies, generated by dynamic-metamorphism from siderite on the same manner as the haematite-magnetite-lenses, situated on the same thrustplanes, only differing from them by the fact, that the latter have not been influenced by the action of post-tectonic rejuvenation. In one polished section (see Photo II) we can see the indications for the sideritic-, the dynamic metamorphic- and the rejuvenated- phase of the iron-ores. We see in genetic relation in one section remnants of three periods of great temporal dispersion. The polished sections show in a remarkable way the historic element in economic geology, which is often to much overlooked by the economic geologist.

The telemagmatic and syntectonic character of the pyritic-ore-bodies is well explained by the fact, that they were siderite-lenses, which were formed along the overthrust-planes, in the earlier orogenetic phase.

With regard to the great quantities of pyrite-ore present in Tuscany, we are impressed by the importance of the post-tectonic metallogenetic epoch, because the latter has produced all the sulphuretted hydrogen necessary for the rejuvenation-process. To-day great quantities of H_2S -solutions and H_2S -gas are still ascending and reaching the surface in association with sulphur-dioxide. The temperature of these H_2S -solutions varies within wide limits but the average amount will be 100—250° C.

Laboratory tests made by the author, evidence, that already at a temperature of 80° C. the replacement of iron-oxides by pyrite takes place very slowly; at a temperature of 250° C., however, it is proceeding rather rapidly. Thus we believe, that the rejuvenation-process still continues in Tuscany and pyrite is still formed in the present post-tectonic metallogenetic phase.

We believe, that the greater part of the pyritic deposits, which have a similar telemagmatic and tectonic situation, will have a similar origin and we see in the process of rejuvenation a very important factor for the genesis of pyritic ore-bodies.

The relation between Tuscany and the other parts of the Alpine-zone.

Finally it will be pointed out, that the fact, that once in the syntectonic time siderite-bodies were lying along the overthrust-planes everywhere in Tuscany, is not a fact characteristic for Tuscany only, because the whole

Alpine-zone shows altered or unaltered siderite-deposits situated along overthrust-planes.

In the Betic Cordillere, tectonically studied by H. A. BROUWER¹⁾, we find at the great overthrust-plane between the East-Alpine Nappes and the Penminicum the siderite-deposits of the Sierra Alhamilla, Sierra de los Filabres, Sierra de Bédar, Sierra Almagrera and Alpujarres.

In the same way the siderite-lenses of Lombard (the Bergamasquan Alps) are all confined to the Servino-formation (under-triassic), which has served as thrusting-medium during the Orobian tectonic.

Siderite-occurrences are to find at Val Varrone, Val Brembana, Val Seriana, Valli di Scaldi, Valli Aglione, and Val Trompia.

In the eastern Alps the siderite-haematite-magnetite-lenses of the Stang-Alps are situated on the overthrust-plane at the base of the Upper-East-Alpine overthrust-sheet. Wellknown are the deposits of Sterzing, Krems and Turrach.

From these examples of the Alpine-occurrences it is clear, that the relation between siderite-occurrences and overthrust-planes is a common one and not specially confined to the Tuscan Sub-Apennines. By this conformity between Tuscany and the other parts of the Alpine-zone we believe, that the other properties of the mineralization of Tuscany will also be found in the other parts of the Alpine-region. Thus studying the mineralization of the Alpine-zone one must specially keep in mind the possibility of the process of rejuvenation, which in Tuscany was generally and intensively active.

Besides the process of rejuvenation the study of Tuscany has taught us to give attention to the position of the siderite-deposits and of their derivates, studying the tectonic features of an Alpine-region.

Acknowledgements.

Grateful acknowledgements are due to Prof. H. A. BROUWER and to Prof. H. SCHNEIDERHÖHN for their invaluable assistance and suggestions.

DESCRIPTION TO THE MICROPHOTOGRAPHS.

PHOTO I. Haematite-lamellae have given their iron for the formation of pseudomorphoses of pyrite after haematite and for the building of pyrite-crystals, showing by sets of cavities the place, one occupied by haematite-lamellae.

By these sets of holes we can trace the continuation (A') of the pseudomorphosis of pyrite after haematite (A) into the pyrite-crystals.

(Rio Torto near Massa Marittima)

PHOTO II. From the haematite-magnetite-inclusions, lying in the pyrite-crystals one can reconstruct the sets of parallel haematite-(magnetite)-lamellae directed in a siderite-rhomboedron-orientation — thus demonstrating their genesis out of siderite. Siderite — dynamic-metamorphically altered into haematite-magnetite — was rejuvenated into pyrite.

(Rio Torto near Massa Marittima)

Geological Institute of Amsterdam.

Holland.

¹⁾ H. A. BROUWER, Zur Tektonik der betische Kordilleren. Geol. Rundschau. Bd. 17. 1926.